

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4530367号  
(P4530367)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl. F 1  
**B 4 1 N 1/12 (2006.01)** B 4 1 N 1/12  
**B 4 1 N 1/22 (2006.01)** B 4 1 N 1/22

請求項の数 20 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2006-511646 (P2006-511646)	(73) 特許権者	309002329
(86) (22) 出願日	平成17年3月28日(2005.3.28)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/005751		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(87) 国際公開番号	W02005/095115	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成17年10月13日(2005.10.13)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成18年6月28日(2006.6.28)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2004-99099 (P2004-99099)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成16年3月30日(2004.3.30)	(74) 代理人	100117189
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	山田 浩
			静岡県三島市幸原町2-19-13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中空円筒状印刷基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

厚さ0.05mm以上5.0mm以下の感光性樹脂硬化物層(1)を含んでなる中空円筒状芯材(A)であって、該感光性樹脂硬化物層(1)が繊維状、布状又はフィルム状の補強材を含有し、該感光性樹脂硬化物層(1)は、光重合開始剤又は該光重合開始剤の分解生成物を含有し、該光重合開始剤が、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤であり、かつ、該感光性樹脂硬化物層(1)のショアD硬度が30度以上100度以下である上記中空円筒状芯材(A)、及び

該中空円筒状芯材(A)の上に積層されてなる、厚さ0.1mm以上1.0mm以下の、表面にパターン形成可能な樹脂層(B)又は表面にパターンが形成された樹脂層(C)を含んでなる中空円筒状印刷基材。

【請求項2】

パターン形成可能な樹脂層(B)が、写真製版技術でパターンを形成することが可能な感光性樹脂組成物層又はレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層(3)である請求項1に記載の中空円筒状印刷基材。

【請求項3】

中空円筒状芯材(A)の内面に、さらに、少なくとも1層の樹脂層(D)が積層された中空円筒状印刷基材であって、該樹脂層(D)の厚さが0.01mm以上0.5mm以下である請求項1に記載の中空円筒状印刷基材。

【請求項4】

10

20

中空円筒状芯材（Ａ）と、パターン形成可能な樹脂層（Ｂ）又は表面にパターンが形成された樹脂層（Ｃ）との間に、さらに、クッション層（Ｅ）が積層されている中空円筒状印刷基材であって、該クッション層（Ｅ）の厚さが、０．０５ｍｍ以上５０ｍｍ以下である請求項１から３のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材。

【請求項５】

中空円筒状芯材（Ａ）とクッション層（Ｅ）の間に、さらに、周長調整層（Ｆ）が積層されている中空円筒状印刷基材であって、該周長調整層（Ｆ）の厚さが０．１ｍｍ以上１００ｍｍ以下である請求項４に記載の中空円筒状印刷基材。

【請求項６】

パターン形成可能な樹脂層（Ｂ）又は表面にパターンが形成された樹脂層（Ｃ）と、クッション層（Ｅ）との間に、さらに、剛性体層（Ｇ）が積層されている中空円筒状印刷基材であって、該剛性体層（Ｇ）の厚さが０．０１ｍｍ以上０．５ｍｍ以下である請求項４に記載の中空円筒状印刷基材。

10

【請求項７】

中空円筒状芯材（Ａ）、周長調整層（Ｆ）、クッション層（Ｅ）、剛性体層（Ｇ）、樹脂層（Ｂ）、及び樹脂層（Ｃ）の内、少なくとも中空円筒状芯材（Ａ）を構成する感光性樹脂硬化物が、２０において液状の感光性樹脂組成物を光硬化させて形成されたものである請求項１から６のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材。

【請求項８】

レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層（３）からなる樹脂層（Ｂ）が、カーボネート結合、ウレタン結合、及びエステル結合からなる群から選ばれる少なくとも１種類の結合を有する化合物及び無機多孔質体を含有する請求項２に記載の中空円筒状印刷基材。

20

【請求項９】

中空円筒状芯材（Ａ）が表面に凹凸を有し、凹凸の高低差が２０μｍ以上５００μｍ以下である請求項１に記載の中空円筒状印刷基材。

【請求項１０】

厚さ０．０５ｍｍ以上５０ｍｍ以下の感光性樹脂硬化物層（１）を含んでなる、中空円筒状印刷基材形成用の中空円筒状芯材であって、該感光性樹脂硬化物層（１）が繊維状、布状又はフィルム状の補強材を含有し、該感光性樹脂硬化物層（１）は、光重合開始剤又は該光重合開始剤の分解生成物を含有し、該光重合開始剤が、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤であり、かつ、該感光性樹脂硬化物層（１）のショアＤ硬度が３０度以上１００度以下である上記中空円筒状芯材。

30

【請求項１１】

円筒状支持体表面に繊維状、布状又はフィルム状の補強材を設ける工程、その上に、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤である光重合開始剤を含有する液状感光性樹脂組成物を塗布する工程、

形成された感光性樹脂組成物層に２００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長の光を含む光線を大気中で照射し、該感光性樹脂組成物層を光硬化させ感光性樹脂硬化物層（１）を形成する工程、上記工程により形成された中空円筒状芯材（Ａ）上にパターンを形成可能な樹脂層（Ｂ）又は表面にパターンが形成された樹脂層（Ｃ）を積層する工程を含む中空円筒状印刷基材の製造方法。

40

【請求項１２】

繊維状、布状又はフィルム状の補強材に、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤である光重合開始剤を含有する液状感光性樹脂組成物又は該液状感光性樹脂組成物の半硬化物を含有させて得られるシート状物を円筒状支持体表面に巻装する工程、

形成された感光性樹脂組成物層に２００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長の光を含む光線を大気中で照射し、該感光性樹脂組成物層を光硬化させ感光性樹脂硬化物層（１）を形成する工程、上記工程により形成された中空円筒状芯材（Ａ）上にパターンを形成可能な樹脂層（Ｂ）又は表面にパターンが形成された樹脂層（Ｃ）を積層する工程を含む中空円筒状印刷基材の製造方法。

50

**【請求項 13】**

樹脂層（Ｂ）の積層方法が、感光性樹脂組成物を塗布する工程、又は感光性樹脂組成物を塗布した後に光硬化させる工程、又はシート状に形成された感光性樹脂組成物層を接着剤若しくは粘着剤を介して貼り付ける工程を含み、表面にパターンを形成された樹脂層（Ｃ）の積層方法がパターンを形成されたシート状物を接着剤又は粘着剤を介して貼り付ける工程を含む請求項 11 又は 12 に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

**【請求項 14】**

中空円筒状芯材（Ａ）を形成する工程の前に、円筒状支持体の内面に、さらに、少なくとも 1 層の樹脂層（Ｄ）を形成する工程を含み、該樹脂層（Ｄ）を形成する工程が、円筒状支持体上に樹脂製フィルムを巻きつける際に、該樹脂製フィルムの両端部が重ならないように、かつ両端部の接合部位に生じる継ぎ目が 2 mm 以下となるように巻きつける工程、又は円筒状に形成された継ぎ目のない樹脂製チューブをかぶせる工程、又は円筒状支持体上に液状感光性樹脂組成物を塗布し光照射により光硬化させる工程を含む請求項 11 又は 12 に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

10

**【請求項 15】**

樹脂層（Ｂ）又は樹脂層（Ｃ）を積層する工程の前に、中空円筒状芯材（Ａ）上に周長調整層（Ｆ）を積層する工程を含み、該周長調整層（Ｆ）を積層する工程が、中空円筒状芯材（Ａ）上に液状感光性樹脂を塗布し光照射により光硬化させる工程を含む請求項 11 から 14 のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

**【請求項 16】**

20

樹脂層（Ｂ）又は樹脂層（Ｃ）を積層する工程の前に、中空円筒状芯材（Ａ）又は周長調整層（Ｆ）上にクッション層（Ｅ）を積層する工程を含み、該クッション層（Ｅ）を積層する方法が、中空円筒状芯材（Ａ）若しくは周長調整層（Ｆ）上に液状感光性樹脂を塗布し光照射により光硬化させる工程、又は接着剤層若しくは粘着剤層を介してクッションテープを貼り付ける工程を含む請求項 15 に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

**【請求項 17】**

樹脂層（Ｂ）又は樹脂層（Ｃ）を積層する工程の前に、クッション層（Ｅ）上に剛性体層（Ｇ）を積層する工程を含み、該剛性体層（Ｇ）を積層する方法が、クッション層（Ｅ）上に樹脂製フィルムを接着剤層若しくは粘着剤層を介して貼り付ける工程、又は液状感光性樹脂組成物を塗布し光照射により光硬化させる工程を含む請求項 16 に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

30

**【請求項 18】**

感光性樹脂硬化物層（１）の膜厚を調整する（を形成する）工程の後に、更に表面を切削する工程、表面を研削する工程、及び表面を研磨する工程からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の工程を含む請求項 11 から 17 のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

**【請求項 19】**

感光性樹脂硬化物層（１）を形成する工程において、前記感光性樹脂組成物層に大気中で光が照射される請求項 11 から 18 のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

40

**【請求項 20】**

中空円筒状印刷基材の形成後に、該中空円筒状印刷基材を円筒状支持体から取り外す工程を含む請求項 11 から 19 のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、レーザー彫刻によるフレキソ印刷版又はグラビア印刷用レリーフ画像作成、アニロックスロール、エンボス加工等の表面加工用パターンの形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成、電子回路形成における導体、半導体、絶縁体のパターン印刷、光学部品の反射防止膜、カラーフィルター、（近）赤外線カットフィルター等の機能性材料のパタ

50

ーン形成、更には液晶ディスプレイ又は有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の表示素子の製造における配向膜、下地層、発光層、電子輸送層、封止材層の塗膜・パターン形成等に適した円筒状印刷原版及びその製造方法に関するものである。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

印刷分野においては、印刷機で円筒状の基材を使用することが広く行われている。例えば、フレキソ印刷分野では、版を貼り込む版胴、版にインキを転移させるアニロックロールがあり、グラビア印刷、オフセット印刷分野においてもブランケットロールなどがある。

特に最近、フレキソ印刷分野においては、版胴上に正確に位置合わせをしながらシート状の版を貼り込む方法ではなく、剛直又はフレキシブルな円筒状支持体上に版を貼り込み、貼り込んだものを版胴に挿入する方法、更に円筒状支持体上にパターン形成可能な樹脂版を形成した円筒状印刷原版を形成し、その後表面にパターンを形成して版胴に挿入する方法が採られるようになってきた。パターンを形成したシート状の印刷版を版胴に取り付ける際に、精度良く位置合わせするためには相当な時間を要すること、厚み精度を確保するために、版胴とシート状印刷版との間に貼り込むクッションテープに気泡が入らないように慎重に作業することが必要であり、この作業にも多大な時間を要することが問題であった。

##### 【0003】

円筒状印刷基材の芯となる中空状の円筒状芯材として、熱硬化性樹脂を染み込ませたガラス繊維布を円筒状支持体表面に巻き付け加圧しながら熱硬化させて円筒状芯材を形成する方法は、非特許文献1（実用プラスチック成形加工事典、産業調査会、事典出版センター）にFRP成形として記載があるように、既に公知である。このような中空円筒状芯材は、複数のスリーブ製造メーカーからガラス繊維強化プラスチック製スリーブ（中空円筒状芯材）として入手することができる。しかしながら、この方法は、熱硬化性樹脂を用いているため、硬化させるのに多大な時間を要する問題があった。また、印刷工程では、繊維強化プラスチック製スリーブ表面に、シート状の印刷基材を貼り付けて使用する。そのため、スリーブ表面の平滑性を確保する必要がある。繊維強化プラスチック製スリーブの製造工程において、熱硬化工程の後に、スリーブ表面を研磨して表面精度を確保することが行われていた。この表面の研磨にも、多大な時間を要するだけでなく、補強用のガラス繊維が細かく飛散する問題も抱えていた。更に、ガラス繊維を研磨するため、研磨ホイールの消耗も早かった。

##### 【0004】

特許文献1（日本国特許3391794号）には、可撓性印刷プレートを支持するためのスリーブ（中空円筒状芯材）をポリエステルフィルムと熱可塑性接着剤を用いて形成する記載がある。しかし、ポリエステルフィルムを固定化するために、熱可塑性接着剤を用いており、熱により変形するという大きな課題があった。

特許文献2（特表平7-506780号公報）には、感光性樹脂ではない合成樹脂を繊維で補強した円筒状芯材の上に、フレキシブル支持体上にシート状に成形されたレーザー感光性樹脂層を積層するレーザー彫刻可能な印刷基材の記載がある。しかし、シート状の感光性樹脂層を積層するため、使用する円筒状芯材の表面精度が良いものを用いることが前提となる。

特許文献3（特表平5-505352号公報）には、繊維状物に感光性樹脂を含浸させ、光硬化によりパイプ等の任意の形状の構造物を得ることが記載されている。しかし、この構造物を印刷用基材として使用することは記載がない。また、特定の光重合開始剤の使用についての記載はなく、従来から使用されている繊維強化プラスチックの製造で用いられている合成樹脂に代えて、特許文献3に記載の感光性樹脂の繊維含浸物を使用した場合、酸素が存在する大気中で光を照射しても、得られる光硬化物の表面がべとついた粘着性のあるものになるという大きな課題があった。硬化に対する酸素による阻害作用を抑制する方法としては、未硬化状態の感光性樹脂表面に光線を透過するフィルムを被覆し酸素を

遮断する方法、不活性ガス雰囲気又は水中の雰囲気で光を照射する方法が採られてきた。しかし、これらの方法には特別な装置上の工夫が必要となる。

【 0 0 0 5 】

これまで種々の中空円筒状芯材が提案され、印刷工程において用いられている。しかし、感光性樹脂組成物を光硬化させて得られる印刷用の中空円筒状芯材は知られていなかった。したがって、この中空円筒状芯材の表面にパターン形成可能な樹脂層又はパターンを形成した樹脂層が積層された中空円筒状印刷基材も知られていなかった。更に、繊維強化されたプラスチック層を研磨しないで使用する方法についても知られていなかった。

【非特許文献 1】産業調査会「実用プラスチック成形加工事典」（事典出版センター）

【特許文献 1】日本国特許 3 3 9 1 7 9 4 号

【特許文献 2】特表平 7 - 5 0 6 7 8 0 号公報

【特許文献 3】特表平 5 - 5 0 5 3 5 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、版厚精度、寸法精度が良く、かつ、簡単に、短時間に中空円筒状印刷基材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは鋭意検討し、厚さ 0 . 0 5 mm 以上 5 0 mm 以下の感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) を含んでなり、中空円筒状印刷基材の芯となる中空円筒状芯材 ( A ) 上に、厚さ 0 . 1 mm 以上 1 0 0 mm 以下のパターン形成可能な樹脂層 ( B ) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 ( C ) が積層された円筒状構成体であって、該感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) が繊維状、布状又はフィルム状の補強材を含有し、該感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) のショア D 硬度が 3 0 度以上 1 0 0 度以下であることを特徴とする中空円筒状印刷基材を用いることにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、任意に周長調整層 ( F )、クッション層 ( E )、又は剛性体層 ( G ) を含む上記中空円筒状印刷基材のうち、少なくとも中空円筒状芯材 ( A ) を、感光性樹脂組成物を光硬化させて形成することが、本発明の技術思想である。感光性樹脂を用いることにより極めて短時間の内に中空円筒状芯材 ( A ) を含む構成体を形成することが可能となる。また、本発明の中空円筒状印刷基材表面に凹凸パターンを形成した中空円筒状印刷版を印刷機に設置するだけで印刷が実施できるため、従来行われていた版胴上での印刷版の位置合わせ工程、印刷版の固定工程を省略することができ、工程を大幅に簡略化することが可能である。

【 0 0 0 8 】

本発明は下記の通りである。

1 . 厚さ 0 . 0 5 mm 以上 5 0 mm 以下の感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) を含んでなる中空円筒状芯材 ( A ) であって、該感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) が繊維状、布状又はフィルム状の補強材を含有し、該感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) は、光重合開始剤又は該光重合開始剤の分解生成物を含有し、該光重合開始剤が、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤であり、かつ、該感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) のショア D 硬度が 3 0 度以上 1 0 0 度以下である上記中空円筒状芯材 ( A )、及び

該中空円筒状芯材 ( A ) の上に積層されてなる、厚さ 0 . 1 mm 以上 1 0 0 mm 以下の、表面にパターン形成可能な樹脂層 ( B ) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 ( C ) を含んでなる中空円筒状印刷基材。

2 . パターン形成可能な樹脂層 ( B ) が、写真製版技術でパターンを形成することが可能な感光性樹脂組成物層又はレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層 ( 3 ) である上記 1 . に記載の円筒状印刷基材。

3 . 中空円筒状芯材 ( A ) の内面に、さらに、少なくとも 1 層の樹脂層 ( D ) が積層された中空円筒状印刷基材であって、該樹脂層 ( D ) の厚さが 0 . 0 1 mm 以上 0 . 5 mm

10

20

30

40

50

以下であることを特徴とする上記 1. に記載の中空円筒状印刷基材。

4. 中空円筒状芯材 (A) と、パターン形成可能な樹脂層 (B) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 (C) との間に、さらに、クッション層 (E) が積層されている中空円筒状印刷基材であって、該クッション層 (E) の厚さが、0.05 mm 以上 5.0 mm 以下である上記 1. から 3. のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材。

5. 中空円筒状芯材 (A) とクッション層 (E) の間に、さらに、周長調整層 (F) が積層されている中空円筒状印刷基材であって、該周長調整層 (F) の厚さが 0.1 mm 以上 1.0 mm 以下である上記 4. に記載の中空円筒状印刷基材。

【0009】

6. パターン形成可能な樹脂層 (B) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 (C) と、クッション層 (E) との間に、さらに、剛性体層 (G) が積層されている中空円筒状印刷基材であって、該剛性体層 (G) の厚さが 0.01 mm 以上 0.5 mm 以下である上記 4. に記載の中空円筒状印刷基材。

10

7. 中空円筒状芯材 (A)、周長調整層 (F)、クッション層 (E)、剛性体層 (G)、樹脂層 (B)、及び樹脂層 (C) の内、少なくとも中空円筒状芯材 (A) を構成する感光性樹脂硬化物が、20 において液状の感光性樹脂組成物を光硬化させて形成されたものである上記 1. から 6. のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材。

8. レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層 (3) からなる樹脂層 (B) が、カーボネート結合、ウレタン結合、及びエステル結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の結合を有する化合物及び無機多孔質体を含有する上記 2. に記載の中空円筒状印刷基材。

20

【0010】

9. 中空円筒状芯材 (A) が表面に凹凸を有し、凹凸の高低差が 20 µm 以上 500 µm 以下である上記 1. に記載の中空円筒状印刷基材。

10. 厚さ 0.05 mm 以上 5.0 mm 以下の感光性樹脂硬化物層 (1) を含んでなる、中空円筒状印刷基材形成用の中空円筒状芯材であって、該感光性樹脂硬化物層 (1) が繊維状、布状又はフィルム状の補強材を含有し、該感光性樹脂硬化物層 (1) は、光重合開始剤又は該光重合開始剤の分解生成物を含有し、該光重合開始剤が、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤であり、かつ、該感光性樹脂硬化物層 (1) のショア D 硬度が 30 度以上 100 度以下である上記中空円筒状芯材。

11. 円筒状支持体表面に繊維状、布状又はフィルム状の補強材を設ける工程、その上に、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤である光重合開始剤を含有する液状感光性樹脂組成物を塗布する工程、形成された感光性樹脂組成物層に 200 nm 以上 450 nm 以下の波長の光を含む光線を大気中で照射し、該感光性樹脂組成物層を光硬化させ感光性樹脂硬化物層 (1) を形成する工程、上記工程により形成された中空円筒状芯材 (A) 上にパターンを形成可能な樹脂層 (B) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 (C) を積層する工程を含む中空円筒状印刷基材の製造方法。

30

12. 繊維状、布状又はフィルム状の補強材に、水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤である光重合開始剤を含有する液状感光性樹脂組成物又は該液状感光性樹脂組成物の半硬化物を含有させて得られるシート状物を円筒状支持体表面に巻装する工程、形成された感光性樹脂組成物層に 200 nm 以上 450 nm 以下の波長の光を含む光線を大気中で照射し、該感光性樹脂組成物層を光硬化させ感光性樹脂硬化物層 (1) を形成する工程、上記工程により形成された中空円筒状芯材 (A) 上にパターンを形成可能な樹脂層 (B) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 (C) を積層する工程を含む中空円筒状印刷基材の製造方法。

40

【0011】

13. 樹脂層 (B) の積層方法が、感光性樹脂組成物を塗布する工程、又は感光性樹脂組成物を塗布した後に光硬化させる工程、又はシート状に形成された感光性樹脂組成物層を接着剤若しくは粘着剤を介して貼り付ける工程を含み、表面にパターンを形成された樹脂層 (C) の積層方法がパターンを形成されたシート状物を接着剤又は粘着剤を介して貼り付ける工程を含む上記 11. 又は 12. に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

50

1 4 . 中空円筒状芯材 ( A ) を形成する工程の前に、円筒状支持体の内面に、さらに、少なくとも 1 層の樹脂層 ( D ) を形成する工程を含み、該樹脂層 ( D ) を形成する工程が、円筒状支持体上に樹脂製フィルムを巻きつける際に、該樹脂製フィルムの両端部が重ならないように、かつ両端部の接合部位に生じる継ぎ目が 2 mm 以下となるように巻きつける工程、又は円筒状に形成された継ぎ目のない樹脂製チューブをかぶせる工程、又は円筒状支持体上に液状感光性樹脂組成物を塗布し光照射により光硬化させる工程を含む上記 1 1 . 又は 1 2 . に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

1 5 . 樹脂層 ( B ) 又は樹脂層 ( C ) を積層する工程の前に、中空円筒状芯材 ( A ) 上に周長調整層 ( F ) を積層する工程を含み、該周長調整層 ( F ) を積層する工程が、中空円筒状芯材 ( A ) 上に液状感光性樹脂を塗布し光照射により光硬化させる工程を含む上記 1 1 . から 1 4 . のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

10

【 0 0 1 2 】

1 6 . 樹脂層 ( B ) 又は樹脂層 ( C ) を積層する工程の前に、中空円筒状芯材 ( A ) 又は周長調整層 ( F ) 上にクッション層 ( E ) を積層する工程を含み、該クッション層 ( E ) を積層する方法が、中空円筒状芯材 ( A ) 若しくは周長調整層 ( F ) 上に液状感光性樹脂を塗布し光照射により光硬化させる工程、又は接着剤層若しくは粘着剤層を介してクッションテープを貼り付ける工程を含む上記 1 5 . に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

1 7 . 樹脂層 ( B ) 又は樹脂層 ( C ) を積層する工程の前に、クッション層 ( E ) 上に剛性体層 ( G ) を積層する工程を含み、該剛性体層 ( G ) を積層する方法が、クッション層 ( E ) 上に樹脂製フィルムを接着剤層若しくは粘着剤層を介して貼り付ける工程、又は液状感光性樹脂組成物を塗布し光照射により光硬化させる工程を含む上記 1 6 . に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

20

1 8 . 感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) を形成する工程の後に、更に表面を切削する工程、表面を研削する工程、及び表面を研磨する工程からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の工程を含む上記 1 1 . から 1 7 . のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

1 9 . 感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) を形成する工程において、前記感光性樹脂組成物層に大気中で光が照射される上記 1 1 . から 1 8 . のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

30

2 0 . 中空円筒状印刷基材の形成後に、該中空円筒状印刷基材を円筒状支持体から取り外す工程を含む上記 1 1 . から 1 9 . のいずれか一項に記載の中空円筒状印刷基材の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の中空円筒状印刷基材は、版厚精度、寸法精度が良く、かつ、簡単、短時間に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明について、特にその好ましい実施態様を中心に、詳細に説明する。

40

本発明の中空円筒状芯材 ( A ) は、厚さ 0 . 0 5 mm 以上 5 0 mm 以下、好ましくは 0 . 1 mm 以上 2 0 mm 以下、より好ましくは 0 . 2 mm 以上 1 0 mm 以下の感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) から形成されていることが好ましい。更に、該感光性樹脂硬化物層 ( 1 ) 中には、繊維状、布状又はフィルム状の補強材を有していることが好ましい。

本発明の円筒状芯材の厚さが 0 . 0 5 mm 以上 5 0 mm 以下であれば、形状安定性を確保することができ、重量も極端に重くなく持ち運びが容易である。

本発明において、繊維状とは、糸状のものを指し、細い繊維を束ねたり縫ったりしたものも含む。また、布状とは、繊維を編んだ織布、又は短繊維を不規則に接合した不織布を指す。本発明で用いる布状の補強材は、織布であっても不織布であっても構わない。特に限定するものではないが、有機系繊維の具体例として、アラミド繊維、ポリイミド繊維、

50

ポリエステル繊維、アクリル繊維などを挙げることができる。また、バクテリアが生産するセルロースナノ繊維から形成された不織布を用いても構わない。無機系繊維の具体例として、ガラス繊維、カーボン繊維等を挙げることができる。また、前記の有機系繊維又は無機系繊維からなる繊維状の補強材を円筒状支持体表面に巻きつけて使用することもできる。

#### 【0015】

本発明で用いるフィルム状の補強材は、厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましい範囲は $5\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下、更に好ましい範囲は $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。フィルム状の補強材の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であれば、フィルム状の補強材の取り扱いも容易であり、感光性樹脂硬化物層(1)の補強効果も十分に得ることができる。フィルム状の補強剤は、特に限定するものではないが、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンチオエーテル、ポリオレフィンの群から選択される少なくとも1種類の材料から形成されていることが好ましく、2種類以上の積層体であっても構わない。また、該フィルム状の補強材の線熱膨張係数は、 $-10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上 $150\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、より好ましい範囲は $-10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上 $100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である。フィルム状の補強材の線熱膨張係数が上記範囲であれば、感光性樹脂硬化物層(1)の寸法安定性を十分に確保することができる。フィルム状補強材の線熱膨張係数は、熱機械測定法(TMA)を用いて $20^\circ\text{C}$ から $80^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定することが好ましい。

#### 【0016】

本発明においてフィルム状補強材を用いる場合、該フィルム状補強材と、感光性樹脂硬化物(1)を形成する感光性樹脂硬化物が、交互に積層された積層構造であることが好ましい。フィルム状補強材上に積層される感光性樹脂硬化物の厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましい範囲は $5\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下、更に好ましい範囲は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。該感光性樹脂硬化物の厚さが上記範囲であれば、フィルム状補強材との接着性又は粘着性を十分に確保することができ、感光性樹脂硬化物層(1)の寸法安定性を確保することができる。フィルム状補強材と該感光性樹脂硬化物との接着性又は粘着性は、 $50\text{N}/\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $200\text{N}/\text{m}$ 以上、更に好ましくは $500\text{N}/\text{m}$ 以上である。本明細書において粘着性とは、剥離することが可能な性質を指し、剥離すると界面が破壊される接着性とは区別して使用する。

本発明で用いるフィルム状補強材の光線透過率は、波長 $350\text{nm}$ から $370\text{nm}$ の範囲において、 $10\%$ 以上 $100\%$ 以下であることが好ましく、より好ましい範囲は $30\%$ 以上 $100\%$ 以下、更に好ましい範囲は $50\%$ 以上 $100\%$ 以下である。光線透過率が上記範囲であれば、光照射により形成される感光性樹脂硬化物の機械的強度を確保することができる。特にフィルム状補強材を複数回に巻きつける場合に、内側の感光性樹脂組成物を十分に光硬化させることが可能である。

本発明で用いる補強材の表面を重合性不飽和基を有する化合物で表面修飾することもできる。例えば、アクリル基、メタクリル基、メルカプト基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を用いて補強剤表面に露出する水酸基等の官能基に化学反応させることもできる。また、有機系補強材の場合、プラズマ、真空紫外線等を照射する表面処理により表面に水酸基等の活性官能基を形成し、前記シランカップリング剤やチタンカップリング剤を反応させることもできる。

#### 【0017】

本発明の感光性樹脂硬化物層(1)のショアD硬度は、 $30$ 度以上 $100$ 度以下、より好ましくは $40$ 度以上 $100$ 度以下、更に好ましくは $50$ 度以上 $100$ 度以下である。ショアD硬度が $30$ 度以上 $100$ 度以下であれば、円筒状に形状を維持することが容易であり、寸法安定性も確保することができる。感光性樹脂組成物(6)は、成分として、数平均分子量が $1000$ 以上 $30$ 万以下の樹脂(a)、及び数平均分子量が $1000$ 未満で分

10

20

30

40

50



子内に重合性不飽和基を有する有機化合物 (b) を含む。上記硬度範囲の感光性樹脂硬化物層 (1) を得るためには、これら樹脂 (a) 及び有機化合物 (b) の分子内に 2 個以上、より好ましくは 3 個以上の重合性不飽和基を含有する化合物構造を、樹脂 (a) 及び / 又は有機化合物 (b) 全体量の 10 wt % 以上、より好ましくは 20 wt % 以上含有することが望ましい。また、樹脂 (a) 及び / 又は有機化合物 (b) の分子内に芳香族炭化水素基及び / 又は脂環族炭化水素基等の剛直な骨格部位を有する化合物を、樹脂 (a) 及び / 又は有機化合物 (b) 全体量の 10 wt % 以上、より好ましくは 20 wt % 以上含有することが好ましい。更に、剛直部位を有するモノマー単位が、樹脂 (a) を構成するモノマー単位の 1 % 以上、より好ましくは 5 % 以上、更に好ましくは 10 % 以上含有されていることが望ましい。

10

**【0018】**

また、本発明の中空円筒状芯材 (A) の表面を研磨する場合には、その表面上に存在する凹凸の高低差は、好ましくは最大値が 30  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 20  $\mu\text{m}$  以下、更に好ましくは 10  $\mu\text{m}$  以下である。高低差の最大値が 30  $\mu\text{m}$  以下であれば、シート状の印刷原版、印刷版、プランケット等を直接貼り付けることができる。また、中空円筒状芯材 (A) の表面は、研磨することにより平滑化する必要はなく、表面に凹凸が存在していても構わない。この場合、研磨工程を経ないので中空円筒状芯材 (A) の製造時間を大幅短縮することができ、ガラス繊維等の無機系補強材の粉末が飛散することもない。表面に凹凸が存在する場合、凹凸の高低差が 20  $\mu\text{m}$  以上 500  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。高低差が上記範囲であれば、前記中空円筒状芯材 (A) 上に液状感光性樹脂を塗布し、上に積層する層を形成する際に、気泡の巻き込み等を防ぐことができる。本発明の円筒状芯材 (A) 表面に存在する凹凸の高低差は、接触式変位センサ (キーエンス社製、商標「AT3-010」) を用いて測定し、該接触式変位センサを固定し、エアシリンダー等の円筒状支持体に固定された円筒状芯材 (A) を 1 回転させて 1 箇所の円周を測定するものとする。円筒状芯材 (A) の回転速度は、接触式センサの応答が追従できる速度に設定することが好ましく、毎秒 1 回転以下が望ましい。更に、測定箇所は 3 箇所とし、円筒状芯材 (A) の中央部 1 箇所と、端部から 1 cm の部分 2 箇所とし、円筒状支持体表面の任意に選んだ 1 点の位置を基準点と設定する。測定箇所 3 箇所は、円筒状支持体表面の任意に選んだ 1 点を基準点に高低差を測定することになる。測定箇所 3 箇所の基準点に対する高低差の最大値を、本発明における凹凸の高低差の最大値と定義する。この測定法では、円筒状支持体の 1 点を基準点としているため、円筒状支持体の全表面の高低差が、この基準位置に対し 10  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 5  $\mu\text{m}$  以下であることが望ましい。したがって、エアシリンダー、及びエアシリンダーを固定し回転させる機器の作製精度も 10  $\mu\text{m}$  未満、好ましくは 5  $\mu\text{m}$  未満であることが望ましい。

20

30

**【0019】**

中空円筒状芯材 (A) を構成する感光性樹脂硬化物層 (1)、及び樹脂層 (D) を構成する層 (4) は、それぞれ、20 において液状の感光性樹脂組成物 (6) 及び (7) を大気中で光硬化させて形成されたものであることが好ましい。好ましい液状の感光性樹脂組成物の 20 における粘度は、10 Pa $\cdot$ s 以上 50 kPa $\cdot$ s 以下、より好ましくは 50 Pa $\cdot$ s 以上 20 kPa $\cdot$ s 以下、更に好ましくは 100 Pa $\cdot$ s 以上 10 kPa $\cdot$ s 以下である。液状樹脂は、円筒状に塗布することが容易であり、前記の粘度範囲であれば、重力により液ダレを起こすことなく容易に成形することが可能である。

40

**【0020】**

本発明の中空円筒状芯材 (A) を構成する感光性樹脂硬化物層 (1) を形成する方法は、円筒状支持体上に前記感光性樹脂組成物 (6) を塗布する工程、200 nm 以上 450 nm 以下の光を含む光線を照射することにより光硬化させる工程、得られた感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整する工程を含む。円筒状支持体上に感光性樹脂組成物 (6) を塗布する方法は、特に限定するものではないが、スプレーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、リバースローラー塗工法、キスタッチ塗工法、高圧エアナイフ塗工法など、一般的に用いられている塗布方法を挙げることができる。感光性樹脂組成物 (6) を塗布

50

している際に円筒状支持体を軸の廻りに回転させることが均一塗布に効果的である。更に、形成された感光性樹脂組成物層(1)の光硬化に用いる光源は、200nm以上450nm以下の光を含む光線を発生するものが好ましい。特に限定するものではないが、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアークランプ、ケミカルランプ、殺菌灯等を挙げることができる。光照射は、感光性樹脂組成物(6)の塗布と同時に実施することもでき、また塗布後に光照射しても構わない。光照射により得られた感光性樹脂硬化物層(1)の厚さの調整は、旋盤のバイト等の刃物を用いて切削する方法、回転する研磨ホイールで切削する方法、研磨布を用いて研磨する方法を組み合わせる実施することができる。もちろん、円筒状支持体の軸の廻りに回転させながら処理することもできる。更に、前記感光性樹脂硬化物層(1)の厚さを調整する工程を実施しなくても構わない。

10

#### 【0021】

感光性樹脂組成物(6)を塗布する前に、さらに繊維状物、布状物又はフィルム状物を円筒状支持体表面に巻き付ける工程を含んでも構わない。繊維状物、布状物又はフィルム状物の巻き付け方法を特に限定するものではないが、リボン状に成形したものを螺旋状に巻き付ける方法が、中空円筒状芯材(A)の強度を保持する効果が大きく好ましい。円筒状支持体上に巻き付けられる繊維状物又は布状物の表面又は内部に、フィルム状物の表面に感光性樹脂組成物(6)又は該感光性樹脂組成物(6)の半硬化物を含有しているものを用いることもできる。特に半硬化物は表面の粘着性を有するので、円筒状支持体上に巻き付ける工程が容易に実施できる効果がある。感光性樹脂組成物(6)の半硬化物とは、感光性樹脂組成物(6)を完全に硬化させ、硬度等の物性が変化しなくなる段階より前の感光性樹脂硬化物の光硬化状態を指し、照射する光の量を少なく設定することにより容易に得ることができる。半硬化物を形成できる光の量の目安は、硬度等の物性が変化しなくなる最少光量の80%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下である。繊維状物、布状物又はフィルム状物の表面に感光性樹脂組成物(6)を塗布したものを、円筒状支持体上に巻きつける場合、感光性樹脂組成物(6)を塗布する方法は、特に限定するものではなく公知の方法を用いることができる。均一に塗布するためには、ドクターブレード法、ロールコート法、スプレーコート法が好ましい。また、繊維状物又は布状物の内部(繊維と繊維の間の空間)に感光性樹脂組成物(6)を染み込ませたもの、含浸することにより充填したものであっても構わない。感光性樹脂組成物(6)の半硬化物を含有する繊維状物又は布状物を円筒状支持体上に巻きつけながら、光硬化させることもできる。この方法は、繊維状物又は布状物を積層する場合、光線透過性を確保するために効果的である。

20

30

#### 【0022】

本発明の中空円筒状芯材(A)を構成する感光性樹脂硬化物層(1)は、芳香族炭化水素基及び/又は脂環族炭化水素基等の剛直な骨格部位を有する化合物を有することが好ましい。ここで、芳香族炭化水素基とは、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基等の、芳香族化合物の骨格の1個の水素原子を除いた原子団を有する官能基を指す。脂環族炭化水素基とは、炭素原子が環状に結合した構造をもつ炭素環式化合物のうち、芳香族化合物に属さない化合物の水素原子を1個除いた残りの原子団を有する官能基をいう。例えば、シクロヘキシル基、ピシクロオクチル基、シクロペンタジエニル基、シクロオクチル基などを挙げることができる。これらの骨格部位を有することにより感光性樹脂硬化物層(1)のショアD硬度を高くすることができ、剛性の保持、寸法安定性確保に効果がある。

40

本発明の感光性樹脂硬化物層(1)を形成するための感光性樹脂組成物(6)は、数平均分子量が1000以上30万以下の樹脂(a)、数平均分子量が1000未満で分子内に重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、及び光重合開始剤を含むことが好ましい。また、該光重合開始剤が、水素引き抜き型光重合開始剤と崩壊型光重合開始剤を含有するか、又は同一分子内に水素引き抜き型光重合開始剤として作用する部位と崩壊型光重合開始剤として作用する部位を有する化合物である場合には、ラジカル重合反応により光硬化

50

する感光性樹脂組成物が大気中で光硬化することができるため特に好ましい。

【0023】

樹脂(a)としては、特に限定するものではなく、公知の高分子化合物を用いることができる。特に分子内に芳香族炭化水素化合物及び/又は脂環族炭化水素化合物等の剛直な分子構造を有する化合物が好ましい。具体的には、合成ゴム、熱可塑性エラストマー等の硬度の高いゴム弾性のあるゴム系高分子化合物、弾性率の高い熱可塑性樹脂等の20において固体状の樹脂、又は分子内に重合性不飽和基を有する不飽和ポリウレタン、不飽和ポリエステル、液状ポリブタジエン等の20において液状の樹脂等を好ましい高分子化合物として挙げるることができる。ゴム系高分子化合物として、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、エチレンプロピレンゴム、モノビニル置換芳香族炭化水素モノマーと共役ジエンモノマーとの重合物が好ましい。該モノビニル置換芳香族炭化水素モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどが、また共役ジエンモノマーとしてはブタジエン、イソブレンなどが用いられる。熱可塑性エラストマーの代表的な例としてはスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体などが挙げられる。弾性率の高い熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル等を挙げるることができる。20において固体状樹脂の場合、溶剤に溶解できるものが特に好ましい。樹脂(a)の数平均分子量の好ましい範囲は1000以上30万以下、より好ましくは5000以上10万以下、更に好ましくは7000以上5万以下である。本発明の数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフ法(GPC法)で測定し、分子量既知のポリスチレンを基準に換算した値を用いる。

【0024】

前記の重合性不飽和基は、ラジカル重合反応、付加重合反応、開環付加重合反応に関与する官能基であることが好ましい。ラジカル重合反応する重合性不飽和基として、ビニル基、アセチレン基、メタクリル基、アクリル基等を挙げるることができる。また、付加重合反応する重合性不飽和基として、シンナモイル基、チオール基、アジド基を挙げるができる。更に、開環付加反応性を有する重合性不飽和基として、エポキシ基、オキセタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビシクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等を挙げるることができる。

【0025】

大気中で感光性樹脂を光硬化させる観点から、樹脂(a)は、分子内にアリール基、少なくとも1つのアリール基で置換された直鎖状又は分岐状アルキル機、アルキル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、及びホルミル基からなる群から選ばれる少なくとも1種類の有機基を有するか、又はカーボネート結合又はエステル結合を有し、かつ該有機基又は該結合が直接結合している炭素原子に結合した水素原子(位水素)を分子内の全水素原子に対し2%以上有していることが好ましい。理由は明確ではないが、前記特定の官能基を有し、かつ該有機基が直接結合している炭素原子に結合した水素原子を有している化合物を用いることにより、大気中においても光硬化可能な感光性樹脂組成物を与える。アリール基の好ましい例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等を挙げるができる。また、アリール基で置換された直鎖状又は分岐状アルキル基、例えばメチルスチリル基、スチリル基などが好ましい。位水素の含有率は、水素原子に着目した核磁気共鳴スペクトル法( $^1\text{H}$ -NMR法)により分析することが可能である。

感光性樹脂組成物(6)が溶剤成分を含有する場合には、不揮発成分全重量に基づいて、樹脂(a)成分は10~90wt%の範囲であることが好ましく、より好ましくは20~80wt%、さらに好ましくは30~70wt%である。

感光性樹脂組成物(6)に含まれる重合性不飽和基を有する有機化合物(b)は、ラジカル重合反応、付加重合反応、開環付加重合反応する化合物であり、公知の化合物も使用

することができ、特に限定するものではない。

【 0 0 2 6 】

ラジカル反応性化合物として、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類、アセチレン類、(メタ)アクリル酸及びその誘導体、ハロオレフィン類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、酢酸ビニル類、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール等が挙げられるが、その種類の豊富さ、価格等の観点から(メタ)アクリル酸及びその誘導体が好ましい例である。誘導体の例としては、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、シクロアルケンニル基、ビシクロアルケニル基などを有する脂肪族化合物、ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、又はナフタレン骨格、アントラセン骨格、ピフェニル骨格、フェナントレン骨格、フルオレン骨格などを有する芳香族化合物、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、グリシジル基等を有する化合物、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化合物、ポリジメチルシロキサン、ポリエチルシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物などが挙げられる。また、窒素、硫黄等の元素を含有した複素芳香族化合物であっても構わない。

10

【 0 0 2 7 】

また、付加重合反応性を有する重合性不飽和基として、シンナモイル基、チオール基、アジド基を有する化合物を挙げることができる。更に、開環付加反応性を有する重合性不飽和基として、エポキシ基、オキセタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビシクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等を有する化合物を挙げることができる。特に有用なエポキシ基を有する化合物エポキシ基を有する化合物として、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などを挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(プロピレングリコールアジベート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコールアジベート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(カプロラクトン)ジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、エポキシ変性シリコンオイルを挙げることができる。

20

30

【 0 0 2 8 】

中空円筒状芯材(A)を構成する感光性樹脂硬化物層(1)の機械強度を高めるためには、樹脂(a)又は有機化合物(b)として、脂環族炭化水素化合物又は芳香族炭化水素化合物を少なくとも1種類以上含有することが好ましく、これらの脂環族炭化水素化合物又は芳香族炭化水素化合物を、樹脂(a)又は有機化合物(b)の全体量の20wt%以上含有していることが好ましく、更に好ましくは50wt%以上である。また、前記芳香族炭化水素化合物の誘導体として、窒素、硫黄等の元素を有する芳香族炭化水素化合物であっても構わない。

40

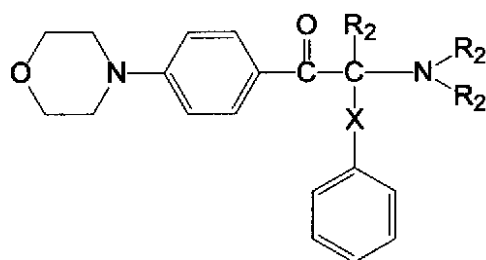
感光性樹脂組成物(6)における樹脂(a)及び有機化合物(b)の割合は、樹脂(a)100重量部に対して、有機化合物(b)は5~200重量部が好ましく、20~100重量部の範囲がより好ましい。

50

## 【 0 0 2 9 】

感光性樹脂組成物（６）に含まれる光重合開始剤（ｃ）としては、公知の光重合開始剤を使用することができる。例えば、芳香族ケトン類やベンゾイルエーテル類などの公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、２，２-ジメトキシフェニルアセトフェノン、アシルホスフィンオキシドなどの中から使用することができ、それらを組み合わせても使用できる。特に大気中で光硬化させる場合には、ベンゾフェノン等の水素引き抜き型光重合開始剤と、２，２-ジメトキシフェニルアセトフェノン等の崩壊型光重合開始剤との組み合わせが特に好ましい。更に、同一分子内に水素引き抜き型重合開始剤として作用する部位と崩壊型光重合開始剤として作用する部位が存在する化合物を用いても、大気中での光硬化に効果が見られる。 $\alpha$ -アミノアセトフェノン類を挙げることができる。例えば、２-メチル-１-(４-メチルチオフェニル)-２-モルホリノ-プロパン-１-オン、２-ベンジル-２-ジメチルアミノ-１-(４-モルフォリノフェニル)-ブタノン等の下記一般式（Ｉ）で示される化合物を挙げることができる。

## 【化１】



（式中、 $R_2$  は各々独立に、水素原子又は炭素数 １ ～ １ ０ のアルキル基を表す。また、 $X$  は炭素数 １ ～ １ ０ のアルキレン基を表す。）

## 【 0 0 3 0 】

また、光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤、又は光を吸収して塩基を発生する光重合開始剤などが挙げられる。光重合開始剤の添加量は、樹脂（ａ）と有機化合物（ｂ）の合計量の ０．０１ ～ １０ ｗ ｔ % の範囲が好ましい。

本発明においては、任意の層として樹脂層（Ｄ）を設けることができる。樹脂層（Ｄ）は、図 １ の符号 １ で示すように、感光性樹脂硬化物層（１）からなる中空円筒状芯材（Ａ）（符号 ２）の内側表面に設けられ、該感光性樹脂硬化物層（１）を形成する感光性樹脂組成物（６）とは異なる組成で、厚さ ０．０１ ｍ ｍ 以上 １ ｍ ｍ 以下、より好ましくは ０．０５ ｍ ｍ 以上 ０．５ ｍ ｍ 以下である。樹脂層（Ｄ）は、補強材を含有する感光性樹脂硬化物層（１）の内側表面の凹凸を緩和する目的で使用される。補強材として繊維を用いる際に有効である。樹脂層（Ｄ）を構成する材料は、樹脂製フィルムであっても円筒状に成形された樹脂製チューブであっても構わない。樹脂製フィルムを円筒状支持体に巻きつける場合には、樹脂製フィルムの両端部が重ならないように、かつ両端部の接合部位に生じる継ぎ目が ２ ｍ ｍ 以下となるように巻き付けることが好ましい。また、補強材を含有する感光性樹脂硬化物層（１）と組成の異なる感光性樹脂硬化物層（４）であっても構わない。特につなぎ目のない樹脂層（Ｄ）が好ましい。樹脂層（Ｄ）の厚みが ０．０１ ｍ ｍ 以上 ０．５ ｍ ｍ 以下であれば、補強材を有する感光性樹脂硬化物層（１）内側表面の凹凸を緩和するのに十分である。

## 【 0 0 3 １ 】

更に、樹脂層（Ｄ）の内側表面の摩擦を低減する目的で微粒子を補強材として含有させ

ることもできる。含有させる微粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であれば、樹脂層(D)内側表面の摩擦を低減するに効果がある。更に、微粒子の形状は球形が好ましい。真球度が $0.5$ から $1$ の範囲の球状微粒子を、粒子全体数の $70\%$ 以上含むことが好ましい。前記球状微粒子の数が、この範囲にあれば、樹脂層(D)内側表面の摩擦を低減する効果がある。本発明の真球度とは、走査型電子顕微鏡で微粒子を観察した場合に、微粒子の投影される形状に完全に入る最大円の半径 $R_1$ と投影される形状を完全に含む最小円の半径 $R_2$ との比、すなわち $R_1/R_2$ と定義する。球状微粒子の数は、走査型電子顕微鏡で観察して、顕微鏡視野に少なくとも $100$ 個程度の粒子が入る倍率において計測する。計測には画像認識ソフトウェアを使用することが好ましい。本発明でいう球状微粒子とは、完全な球状である必要はなく、表面に突起等のない滑らかな表面を有するものも含む。微粒子の材質としては、窒化珪素、窒化ホウ素、炭化珪素等の硬質セラミックス、チタン、クロム等の硬質金属、ポリテトラフルオロエチレン、ポリジメチルシロキサン等のフッ素原子又は珪素原子を有する有機物を挙げることができる。

10

#### 【0032】

本発明においては、任意の層として、周長調整層(F)を設けることができる。周長調整層(F)は、使用する印刷版の周長に応じて、中空円筒状芯材(A)上に設けることができる。印刷版の周長は、作製する印刷物により千差万別である。従来、周長を調整するには、円筒状芯材上に硬質ゴムを巻き、加硫架橋、表面研磨、架橋安定化工程を経て、相当な時間をかけて層を作製する方法が一般的であった。あるいは、周長に合わせた非常に多くの種類の中空円筒状芯材(A)を準備、保管しておく必要があった。本発明は、この課題を解決できる。

20

また、周長調整層(F)は、印刷版の周長を調整する機能の他、中空円筒状芯材(A)の表面の凹凸を平滑にする機能も併せ持つ。例えば、一般的に用いられているガラス繊維強化プラスチック製の円筒状芯材の場合、表面の凹凸は極めて大きく、この上に硬質ゴムを巻き付けゴム付の円筒状積層体を作製するには、中空円筒状芯材の表面を研磨する工程により平滑性を上げる作業が別途必要になり、時間を要するばかりでなく作製コストを大幅に引き上げるデメリットもある。周長調整層(F)では、特に液状感光性樹脂を用いて作製する場合には、中空円筒状芯材(A)表面の凹凸への追従性は極めて良好であるので、中空円筒状芯材(A)の表面を研磨する必要もない。もちろん、表面の仕上げに研磨処理を行っても構わない。

30

本発明の周長調整層(F)の材質は特に限定するものではないが、感光性樹脂組成物(9)の硬化物であることが好ましい。その硬化物の硬度は、好ましくはショアD硬度で $5$ 度以上 $100$ 度以下、より好ましくは $20$ 度以上 $100$ 度以下、更に好ましくは $30$ 度以上 $100$ 度以下である。ショアD硬度が $5$ 度以上 $100$ 度以下であれば、印刷時の厚み方向の寸法安定性を十分に確保することができる。

#### 【0033】

周長調整層(F)を構成する感光性樹脂組成物(9)としては、 $20$ において固体状の感光性樹脂組成物であっても液状の感光性樹脂であってもよいが、周長調整層(F)の厚さを任意に変えられる観点から、液状の感光性樹脂組成物が特に好ましい。液状感光性樹脂組成物中に溶剤が含まれていても構わないが、溶剤の除去工程が必要となるため、無溶剤型の液状感光性樹脂組成物がより好ましい。液状感光性樹脂組成物を用いた場合、膜厚の均一な継ぎ目のない層を形成することができる。液状感光性樹脂組成物の好ましい粘度は、 $20$ において $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $10\text{kPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $5\text{kPa}\cdot\text{s}$ 以下である。厚膜を形成するためには、重力により液だれが発生し膜厚が変化してしまう可能性もあるので、前記のような粘度範囲が好ましい。また、成形する膜厚が非常に薄い場合には、粘度を低く抑えることが望ましい。粘度を低くする方法としては、溶剤を添加する方法も簡便な方法として用いることができる。

40

#### 【0034】

50

周長調整層（F）を形成する方法は、中空円筒状芯材（A）上に前記感光性樹脂組成物（9）を塗布する工程、光を照射することにより光硬化させる工程、得られた感光性樹脂硬化物層の厚さを調整する工程を含むことが好ましい。中空円筒状芯材（A）上に感光性樹脂組成物（9）を塗布する方法は、特に限定するものではないが、スプレーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、リバーフロー塗工法、キスタッチ塗工法、高圧エアナイフ塗工法など、一般的に用いられている塗布方法を挙げることができる。感光性樹脂組成物（9）を塗布している際に中空円筒状芯材（A）を軸の廻りに回転させることが均一塗布に効果的である。更に、形成された感光性樹脂層の光硬化に用いる光源は、200nm以上450nm以下の光を含む光線を発生するものが好ましい。特に限定するものではないが、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアークランプ、ケミカルランプ、殺菌灯等を挙げることができる。光照射は、感光性樹脂組成物の塗布と同時に実施することもでき、また塗布後に光照射しても構わない。光照射により得られた感光性樹脂硬化物層の厚さの調整は、旋盤のバイト等の刃物を用いて切削する方法、回転する研磨ホイールで切削する方法、研磨布を用いて研磨する方法を組み合わせ実施することができる。もちろん、中空円筒状芯材（A）の長軸を固定し周方向に回転させながら処理することもできる。

#### 【0035】

また、中空円筒状芯材（A）の表面を処理し、周長調整層（F）との接着性を上げることもできる。例えば、中空円筒状芯材（A）表面に薄く接着剤層を形成する方法、接着性向上プライマー層を形成する方法、又は物理的、化学的に処理する方法などを挙げることができる。物理的に処理する方法としては、プラズマ、真空紫外線領域の光、電子線、イオン線等の高エネルギー線を照射する方法、又は高エネルギー線の雰囲気中にさらす方法などを挙げることができる。簡便に実施できる方法として、エキシマーUV（波長172nm）ランプを照射する方法を挙げることができる。また、化学的に処理する法としては、中空円筒状芯材（A）表面を薬液で酸化処理する方法などである。接着性向上プライマー層とは、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコン系の接着助剤等で薄い層を形成することを挙げることができる。

#### 【0036】

本発明では、気泡を含有する継ぎ目のない周長調整層（F）を中空円筒状芯材（A）上に容易に形成することもできる。前記周長調整層（F）中に気泡を有させることにより中空円筒状印刷基材の軽量化を図ることができる。層中に含有する気泡は、連続気泡でも構わないが、機械的強度の観点から独立気泡がより好ましい。連続気泡は、感光性樹脂組成物（9）中に空気等の気体を混合する方法、熱又は光により窒素を発生する化合物を混合する方法等により形成できる。また、独立気泡は、中空微粒子を用いて形成することが可能である。例えば、中空ガラス微粒子、中空シリカ微粒子等の無機系中空微粒子、又はマイクロカプセル状の有機系微粒子などを挙げることができる。特に有機系微粒子の中でも、加熱することにより体積が膨張する熱膨張性のあるマイクロカプセルを用いることが好ましい。この種の熱膨張性マイクロカプセルは内部に揮発性有機系液体を含有しているため、感光性樹脂組成物（9）に混合した場合、光硬化性に支障のない光線透過率を確保することができる。したがって、光照射による感光性樹脂組成物（9）の硬化と加熱による熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張を組み合わせ実施することにより、厚膜での光硬化が可能となる。感光性樹脂組成物に中空微粒子を混合する場合、内部の空気層と感光性樹脂組成物の屈折率に大きな差があるため、一般的に白濁した状態になる。しかしながら、このような白濁した樹脂であっても、薄膜状態で塗布し、塗布しながら光硬化させる工程を繰り返し行うことにより厚膜の光硬化物を得ることができる。

#### 【0037】

前記熱膨張性マイクロカプセルを含有する感光性樹脂組成物を用いて、独立気泡を層内に含む周長調整層（F）を作製する場合について記載する。熱膨張させて形成した周長調整層（F）の厚さは、熱膨張マイクロカプセルを膨張させる前の厚さの1.1倍から100倍が好ましく、より好ましくは1.1倍から50倍の範囲である。1.1倍以上であれ

ば、周長調整層（F）の軽量化を確保することができ、100倍以下であれば周長調整層（F）の機械的強度を得ることができる。周長調整層（F）の厚さは、断面を露出させ走査型電子顕微鏡又は光学顕微鏡を用いて観察することが好ましい。

周長調整層（F）内に存在する隔壁を有する気泡の平均径は0.5μm以上500μm以下であることが好ましい。0.5μm以上であれば、周長調整層（F）を軽量化することができ、500μm以下であれば厚さ数mmの周長調整層（F）においても機械的物性の確保が可能である。周長調整層（F）内の気泡の大きさは、光学顕微鏡、又はレーザー共焦点顕微鏡を用いて観察することが好ましい。

隔壁の厚さの平均値は、0.05μm以上10μm以下であることが好ましい。0.05μm以上であれば気泡を保持することができ、10μm以下であれば周長調整層（F）の軽量化を確保することが可能である。隔壁の厚さは、周長調整層（F）を切断し、その断面を高分解能走査型電子顕微鏡を用いて観察し、評価することができる。

#### 【0038】

熱膨張性マイクロカプセルは、熱可塑性エラストマーを隔壁とし、内部に揮発性有機系液体を含有する微粒子であり、好ましくは60から250、より好ましくは100から200に加熱することにより体積膨張する。通常用いられる熱可塑性エラストマーとしては、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートなどを挙げることができる。また、揮発性有機系液体としては、ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、ヘプテン等の炭化水素を挙げることができる。熱膨張性マイクロカプセルを用いることにより、熱膨張した時に比較的粒子径の揃った独立気泡を形成できる。また、隔壁は無機系微粒子でコーティングされていても構わない。無機系微粒子としては、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等を挙げることができる。

周長調整層（F）の好ましい密度の範囲は、0.1g/cm<sup>3</sup>以上0.9g/cm<sup>3</sup>以下、より好ましくは0.3g/cm<sup>3</sup>以上0.7g/cm<sup>3</sup>以下である。0.1g/cm<sup>3</sup>以上であれば、周長調整層（F）の機械的強度を確保することができ、0.9g/cm<sup>3</sup>以下であれば周長調整層（F）の軽量化を確保することができる。

#### 【0039】

感光性樹脂組成物（9）が熱膨張性マイクロカプセルを含有する場合、該感光性樹脂組成物を完全に光硬化させてしまえば、マイクロカプセルを熱膨張させることが困難となるため、感光性樹脂組成物が半硬化状態になるように照射する光のエネルギー量を調整し、その後、加熱処理を実施し熱膨張性マイクロカプセルを膨張させ、更に、光を照射し、前記感光性樹脂組成物を完全に硬化させることが好ましい。あるいは、熱膨張性マイクロカプセルの含有率が多い場合には、中空円筒状芯材（A）上に感光性樹脂組成物を薄く塗布し、該マイクロカプセルを熱膨張させた後、光を照射して光硬化を完了させる操作を繰り返し実施することにより、所定厚さの周長調整層（F）を形成することができる。また、既に熱膨張させたマイクロカプセルを感光性樹脂組成物に添加しても構わない。

#### 【0040】

中空円筒状芯材（A）上に形成した熱膨張性マイクロカプセルを含有する半硬化状態の感光性樹脂層（g）を熱膨張させる工程において、該中空円筒状芯材（A）と一定の間隔を離して設置された板状又はロール状物体（h）との間を、感光性樹脂層（g）を加熱しながら中空円筒状芯材（A）を回転させることにより前記感光性樹脂層（g）を、前記物体（h）に接触させながら通過させることが、均一な厚さの周長調整層（F）を形成させる方法として好ましい。加熱する方法としては、熱風を吹付ける方法、赤外線を照射する方法、板状又はロール状物体（h）を、ヒーターを用いて加熱する方法などを挙げることができる。また、これらの方法を組み合わせて使用することもできる。また、加熱による発泡を急速に停止させる方法として、冷風を吹付け冷却する方法、又は冷却ロール又は冷却板に接触させる方法を挙げることができる。

#### 【0041】

本発明の周長調整層（F）を形成するための感光性樹脂組成物（9）は、少なくとも1

10

20

30

40

50



種類以上のバインダー ( i )、少なくとも 1 種類以上の重合性不飽和基を有する有機化合物 ( j )、少なくとも 1 種類以上の光重合開始剤 ( k ) を有する化合物であることが好ましい。また、20 において液状であることが成形性の観点から好ましく、膜厚の均一な継ぎ目のない層を形成することができる。また、成形する膜厚が非常に薄い場合には、粘度を低く抑えることが望ましい。粘度を低くする方法としては、溶剤を添加する方法が簡便である。

#### 【 0 0 4 2 】

バインダー ( i ) としては、公知の高分子化合物を用いることができる。具体的には、合成ゴム、熱可塑性エラストマー等のゴム弾性のあるゴム系高分子化合物、弾性率の高い熱可塑性樹脂等の 20 において固体状の樹脂、又は分子内に重合性不飽和基を有する不飽和ポリウレタン、不飽和ポリエステル、液状ポリブタジエン等の 20 において液状の樹脂等を好ましい高分子化合物として挙げるることができる。ゴム系高分子化合物として、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンモノマーとの重合物が好ましい。該モノビニル置換芳香族炭化水素モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレンなどが、また共役ジエンモノマーとしてはブタジエン、イソプレンなどが用いられ、熱可塑性エラストマーの代表的な例としてはスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体などが挙げられる。弾性率の高い熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル等を挙げることができる。20 において固体状樹脂の場合、溶剤に溶解できるものが特に好ましい。バインダー ( i ) の数平均分子量の好ましい範囲は 1000 以上 30 万以下、より好ましくは 5000 以上 10 万以下、更に好ましくは 7000 以上 5 万以下である。本発明の数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフ法 ( GPC 法 ) で測定し、分子量既知のポリスチレンを基準に換算した値を用いる。

#### 【 0 0 4 3 】

感光性樹脂を大気中で光硬化させる観点から、バインダー ( i ) は、分子内にアリール基、少なくとも 1 つのアリール基で置換された直鎖状又は分岐状アルキル機、アルキル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、及びホルミル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の有機基を有するか、又はカーボネート結合若しくはエステル結合を有し、かつ該有機基若しくは該結合が直接結合している炭素原子に結合した水素原子 ( 位水素 ) を分子内の全水素原子に対し 2 % 以上有していることが好ましい。理由は明確ではないが、前記特定の官能基を有し、かつ該有機基が直接結合している炭素原子に結合した水素原子を有している化合物を用いることにより、大気中においても光硬化可能な感光性樹脂組成物を与える。アリール基の好ましい例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等を挙げることができる。また、アリール基で置換された直鎖状あるいは分岐状アルキル基、例えばメチルスチリル基、スチリル基などが好ましい。位水素の含有率については、水素原子に着目した核磁気共鳴スペクトル法 (  $^1\text{H}$ -NMR 法 ) により分析することが可能である。

感光性樹脂組成物 ( 9 ) の不揮発成分全重量に基づいて、バインダー ( i ) 成分は 10 ~ 90 wt % の範囲であることが好ましく、より好ましくは 20 ~ 80 wt %、さらに好ましくは 30 ~ 69 wt % である。

#### 【 0 0 4 4 】

感光性樹脂組成物 ( 9 ) に含まれる重合性不飽和基を有する有機化合物 ( j ) は、ラジカル重合反応、付加重合反応、開環付加重合反応する化合物であり、公知の化合物も使用することができ、特に限定するものではない。

ラジカル反応性化合物として、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類、アセチレン類、(メタ)アクリル酸及びその誘導体、ハロオレフィン類

10

20

30

40

50

、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、酢酸ビニル類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、その種類の豊富さ、価格等の観点から(メタ)アクリル酸及びその誘導体が好ましい例である。誘導体の例としては、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、シクロアルケンニル基、ビスシクロアルケニル基などを有する脂肪族化合物、ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、又はナフタレン骨格、アントラセン骨格、ビフェニル骨格、フェナントレン骨格、フルオレン骨格などを有する芳香族化合物、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、グリシジル基等を有する化合物、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化合物、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物などが挙げられる。また、窒素、硫黄等の元素を含有した複素芳香族化合物であっても構わない。

10

#### 【0045】

また、付加重合反応性を有する重合性不飽和基として、シンナモイル基、チオール基、アジド基を有する化合物を挙げることができる。更に、開環付加反応性を有する重合性不飽和基として、エポキシ基、オキセタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビスシクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等を有する化合物を挙げることができる。特に有用なエポキシ基を有する化合物エポキシ基を有する化合物として、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などを挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(プロピレングリコールアジペート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコールアジペート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(カプロラクトン)ジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、エポキシ変性シリコンオイル(信越化学工業社製、商標名「HF-105」)を挙げることができる。

20

30

#### 【0046】

周長調整層(F)の機械強度を高めるためには、有機化合物(j)としては脂環族又は芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましく、この場合、有機化合物(j)の全体量の20wt%以上であることが好ましく、更に好ましくは50wt%以上である。また、前記芳香族の誘導体として、窒素、硫黄等の元素を有する芳香族化合物であっても構わない。

40

感光性樹脂組成物(9)におけるバインダー(i)、有機化合物(j)、の割合は、通常、バインダー(i)100重量部に対して、有機化合物(j)は5~200重量部が好ましく、20~100重量部の範囲がより好ましい。

#### 【0047】

感光性樹脂組成物(9)に含まれる光重合開始剤(k)としては、公知の光重合開始剤を使用することができる。例えば、芳香族ケトン類やベンゾイルエーテル類などの公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエー

50

テル、 - メチロールベンゾインメチルエーテル、 - メトキシベンゾインメチルエーテル、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノンなどの中から使用することができ、それらを組み合わせても使用できる。特に大気中で光硬化させる場合には、ベンゾフェノン等の水素引き抜き型光重合開始剤と、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン等の崩壊型光重合開始剤との組み合わせが特に好ましい。更に、同一、分子内に水素引き抜き型重合開始剤として作用する部位と崩壊型光重合開始剤として作用する部位が存在する化合物を用いても大気中光硬化に効果が見られる。光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤又は光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などが挙げられる。重合開始剤の添加量はバインダー ( i ) と有機化合物 ( j ) の合計量の 0.01 ~ 10 wt % 範囲が好ましい。

10

#### 【0048】

本発明では、図1に示すように、周長調整層 ( F ) ( 符号3 ) と、表面にパターン形成可能な樹脂層 ( B ) ( 符号6 ) 又は表面にパターンが形成された樹脂層 ( C ) ( 符号6 ) の間にクッション性を有するクッション層 ( E ) ( 符号4 ) を形成した積層体であっても構わない。また、周長調整層 ( F ) が無い場合には、中空円筒状芯材 ( A ) ( 符号2 ) と、パターン形成可能な樹脂層 ( B ) 又はパターンが形成された樹脂層 ( C ) の間にクッション性を有するクッション層 ( E ) を形成した積層体であっても構わない。

周長調整層 ( F ) 上、又は中空円筒状芯材 ( A ) 上に形成するクッション層 ( E ) は、接着剤層付きのクッションテープを該周長調整層 ( F ) 又は中空円筒状芯材 ( A ) に接着剤層を向けて貼り合わせる方法、周長調整層 ( F ) 又は中空円筒状芯材 ( A ) の上にゴムを貼り付け熱架橋させて硬化させる方法、周長調整層 ( F ) 又は中空円筒状芯材 ( A ) 上に感光性樹脂組成物層を形成し、光硬化させることによりゴム弾性のあるクッション層を形成する方法などにより形成することができる。継ぎ目のないクッション層を形成する簡便な方法は、感光性樹脂組成物を光硬化させる方法である。もちろん、周長調整層 ( F ) の箇所で記載したように連続気泡、独立気泡を含有させることもできる。

20

本発明のクッション層 ( E ) の硬度は、ショアA硬度で10度以上70度以下が好ましく、より好ましい範囲は10度以上60度以下、更に好ましくは10度以上50度以下である。クッション層 ( E ) が気泡を含有し、ショアA硬度計で測定が困難な場合、ASKER-C硬度をクッション層 ( E ) の硬度として使用することもできる。ASKER-C硬度の好ましい範囲は、20度以上70度以下であり、より好ましくは20度以上60度以下である。また、クッション層 ( E ) の硬度は、表面にパターン形成可能な樹脂層 ( B ) あるいは表面にパターンが形成された樹脂層 ( C ) の硬度より低いことが好ましい。

30

#### 【0049】

本発明では、中空円筒状芯材 ( A ) 又は周長調整層 ( F ) 又はクッション層 ( E ) の上に、パターン形成可能な樹脂層 ( B ) 又はパターンが形成された樹脂層 ( C ) を積層することができる。パターン形成の形成方法は、露光、現像工程を経る写真製版技術を用いる方法、レーザー光を照射してレーザー光が照射された部分の樹脂が除去されることにより凹部が形成されるレーザー彫刻法を用いる方法を挙げることができる。特にレーザー彫刻法は、現像工程を経ることなくパターンを形成することが可能であり、コンピュータを用いて画像データを基に樹脂層にパターンを形成できる方法であり好ましい。

40

樹脂層 ( B ) 又は樹脂層 ( C ) の硬度は、通常の印刷版での用途では、ショアA硬度が20 ~ 75度の領域、紙、フィルム、建築材料の表面凹凸パターンを形成するエンボス加工の用途、又はレタープレス印刷版やドライオフセット印刷版の用途では、比較的硬い材料が必要であり、ショアD硬度で、30 ~ 80度の領域である。

本発明では、レーザー彫刻可能な円筒状印刷原版を形成する場合、レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層 ( 3 ) 中に無機多孔質体 ( f ) を含有させることにより、レーザー彫刻工程で発生する液状カスを吸収除去することができる。光硬化前の感光性樹脂組成物 ( 10 ) は、数平均分子量1000以上20万以下の樹脂 ( d )、数平均分子量1000未満でその分子内に重合性不飽和基を有する有機化合物 ( e )、及び無機多孔質体 ( f ) を含有することが好ましい。

50

## 【 0 0 5 0 】

樹脂 ( d ) の種類は、エラストマーであっても非エラストマーであっても構わないし、20 において固体状ポリマーであっても液状ポリマーであっても構わない。また、熱可塑性樹脂を用いる場合、ポリマー全重量の 30 w t % 以上、好ましくは 50 w t % 以上、更に好ましくは 70 w t % 以上含有されていることが望ましい。熱可塑性樹脂の含有率が 30 w t % 以上であれば、レーザー光線照射により樹脂が十分に流動化するため、後述する無機多孔質体に吸収される。ただし、軟化温度が 300 を超えて大きい樹脂を用いる場合、円筒状に成形する温度も当然高くなるため、他の有機物が熱で変性、分解することが懸念されるため、溶剤可溶性樹脂を溶剤に溶かした状態で塗布し使用することが好ましい。

10

特に、円筒状樹脂版への加工の容易性の観点、また、熱に対する分解のし易さの点から、樹脂 ( d ) として 20 において液状のポリマーを使用することが好ましい。樹脂 ( d ) として、20 において液状のポリマーを使用した場合、形成される感光性樹脂組成物も液状となるので、低い温度で成形することができる。

本発明で用いる樹脂 ( d ) の数平均分子量は、1000 から 20 万の範囲が好ましい。より好ましい範囲としては、5000 から 10 万である。数平均分子量が 1000 から 20 万の範囲であれば、印刷原版の機械的強度を確保することができ、レーザー彫刻時、樹脂を十分に熔融又は分解させることができる。本発明の数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) を用いて測定し、分子量既知のポリスチレン標品に対して評価したものである。

20

## 【 0 0 5 1 】

無機多孔質体を用いた場合、レーザー光線の照射により液状化したカスを、無機多孔質体を用いて吸収除去することができる。用いる感光性樹脂硬化物 ( 10 ) としては、液化し易い樹脂や分解し易い樹脂が好ましい。分解し易い樹脂としては、分子鎖中に分解し易いモノマー単位としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メトキシスチレン、アクリルエステル類、メタクリルエステル類、エステル化合物類、エーテル化合物類、ニトロ化合物類、カーボネート化合物類、カルバモイル化合物類、ヘミアセタールエステル化合物類、オキシエチレン化合物類、脂肪族環状化合物類等が含まれていることが好ましい。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等のポリエーテル類、脂肪族ポリカーボネート類、脂肪族カルバメート類、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ニトロセルロース、ポリオキシエチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロヘキサジエン水添物、又は分岐構造の多いデンドリマー等の分子構造を有するポリマーは、分解し易いものの代表例である。また、分子鎖中に酸素原子を多数含有するポリマーが分解性の観点から好ましい。これらの中でも、カーボネート基、カルバメート基、メタクリル基をポリマー主鎖中に有する化合物は、熱分解性が高く好ましい。例えば、(ポリ)カーボネートジオールや(ポリ)カーボネートジカルボン酸を原料として合成したポリエステルやポリウレタン、(ポリ)カーボネートジアミンを原料として合成したポリアミドなどを熱分解性の良好なポリマーの例として挙げるができる。これらのポリマー主鎖、側鎖に重合性不飽和基を含有しているものであっても構わない。特に、末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の反応性官能基を有する場合には、主鎖末端に重合性不飽和基を導入することも容易である。

30

40

## 【 0 0 5 2 】

本発明で用いる熱可塑性エラストマーを特に限定するものではないが、スチレン系熱可塑性エラストマーである S B S (ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレン)、S I S (ポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレン)、S E B S (ポリスチレン - ポリエチレン / ポリブチレン - ポリスチレン)等、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコーン系熱可塑性エラストマー等を挙げるができる。より熱分解性を向上させるために、分子骨格中に分解性の高いカルバモイル基、カーボネート基等の易分解性官能基を主鎖に導入したポリマーを用いることもできる。また、より熱分解性の高いポ

50

リマーと混合して用いても構わない。熱可塑性エラストマーは加熱することにより流動化するため、本発明で用いる無機多孔質体と混合することが可能となる。熱可塑性エラストマーとは、加熱することにより流動し、通常の熱可塑性プラスチック同様成形加工ができ、常温ではゴム弾性を示す材料である。分子構造としては、ポリエーテル又はゴム分子のようなソフトセグメントと、常温付近では加硫ゴムと同じく塑性変形を防止するハードセグメントからなり、ハードセグメントとしては凍結相、結晶相、水素結合、イオン架橋など種々のタイプが存在する。

#### 【0053】

印刷版の用途により、熱可塑性エラストマーの種類を選択できる。例えば、耐溶剤性が要求される分野では、ウレタン系、エステル系、アミド系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましく、耐熱性が要求される分野では、ウレタン系、オレフィン系、エステル系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましい。また、熱可塑性エラストマーの種類により、硬度を大きく変えることができる。

熱可塑性樹脂において非エラストマー性のもので、特に限定するものではないが、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

熱可塑性樹脂の軟化温度は、50 以上300 以下であることが好ましい。より好ましい範囲としては80 以上250 以下、更に好ましくは100 以上200 以下である。軟化温度が50 以上であれば常温で固体として取り扱うことができ、シート状又は円筒状に加工したものを変形させずに取り扱うことができる。また軟化温度が300 以下である場合、円筒状に加工する際に、熱可塑性樹脂を極めて高い温度に加熱する必要がなく、混合する他の化合物を変質、分解させずに済む。本発明の軟化温度の測定は、動的粘弾性測定装置を用い、室温から温度を上昇していった場合、粘性率が大きく変化する（粘性率曲線の傾きが変化する）最初の温度として定義する。

#### 【0054】

また、樹脂(d)は溶剤可溶性樹脂であっても構わない。具体的には、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

樹脂(d)は、通常反応性の高い重合性不飽和基を持たないものが多いが、分子鎖の末端又は側鎖に反応性の高い重合性不飽和基を有していても構わない。反応性の高い重合性不飽和基を有するポリマーを用いた場合、極めて機械的強度の高い印刷原版を作製することができる。特にポリウレタン系、ポリエステル系熱可塑性エラストマーでは、比較的簡単に分子内に反応性の高い重合性不飽和基を導入することが可能である。ここで言う分子内とは高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接、重合性不飽和基が付いている場合なども含まれる。例えば直接、重合性の不飽和基をその分子末端に導入したものをを用いてもよい。別法として、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ケトン基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基などの反応性基を複数有する数千程度の分子量の成分と、上記成分の反応性基と結合しうる基を複数有する結合剤（例えば水酸基やアミノ基の場合のポリイソシアネートなど）とを反応させ、分子量の調節、及び末端の結合性基への変換を行った後、この末端結合性基と反応する基と重合性不飽和基を有する有機化合物と反応させて末端に重合性不飽和基を導入する方法などの方法が好適に挙げられる。

#### 【0055】

有機化合物(e)は、ラジカル重合反応又は付加重合反応に関与する不飽和結合を有する化合物であり、樹脂(d)との希釈のし易さを考慮すると数平均分子量は1000未満であることが好ましい。ラジカル重合反応に関与する不飽和結合を有する官能基としては、ビニル基、アセチレン基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などが好ましい例である。また、付加重合反応に関与する不飽和結合を有する官能基としては、シンナモイル基

、チオール基、アジド基、開環付加反応するエポキシ基、オキセタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビシクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等を挙げることができる。

【0056】

有機化合物(e)の具体例としては、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類、アセチレン類、(メタ)アクリル酸及びその誘導体、ハロオレフィン類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体、アリルアルコール、アリルイソシアネート等のアリル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、酢酸ビニル類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、その種類の豊富さ、価格、レーザー照射時の分解性等の観点から(メタ)アクリル酸及びその誘導体が好ましい例である。誘導体の例としては、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、シクロアルケンニル基、ビシクロアルケニル基などを有する脂肪族化合物、ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、又はナフタレン骨格、アントラセン骨格、ピフェニル骨格、フェナントレン骨格、フルオレン骨格などを有する芳香族化合物、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、グリシジル基等を有する化合物、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化合物、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物などが挙げられる。また、窒素、硫黄等の元素を含有した複素芳香族化合物であっても構わない。

【0057】

また、開環付加反応するエポキシ基を有する化合物としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などを挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(プロピレングリコールアジペート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコールアジペート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(カプロラクトン)ジオールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0058】

本発明において、これら重合性の不飽和結合を有する有機化合物(e)はその目的に応じて1種又は2種以上のものを選択できる。例えば印刷版として用いる場合、印刷インキの溶剤であるアルコールやエステル等の有機溶剤に対する膨潤を抑えるために用いる有機化合物(e)として長鎖脂肪族、脂環族又は芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましい。

樹脂組成物から得られる印刷原版の機械強度を高めるためには、有機化合物(e)としては脂環族又は芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましく、この場合、有機化合物(e)の全体量の20wt%以上であることが好ましく、更に好ましくは50wt%以上である。また、前記芳香族の誘導体として、窒素、硫黄等の元素を有する芳香族化合物であっても構わない。

樹脂層(B)又は樹脂層(C)の反撥弾性を高めるため、例えば特開平7-239548号に記載されているようなメタクリルモノマーを使用するとか、公知の印刷用感光性樹

脂の技術知見等を利用して選択することができる。

【0059】

無機多孔質体(f)とは、粒子中に微小細孔を有する、又は微小な空隙を有する無機粒子である。レーザー彫刻において多量に発生する粘稠性の液状カスを吸収除去するための添加剤であり、版面のタック防止効果も有する。レーザー照射されても溶融しないことその他、紫外線又は可視光線を用いて光硬化させる場合、黒色の微粒子を添加すると感光性樹脂組成物内部への光線透過性が著しく低下し、硬化物の物性低下をもたらすため、特に材質として排除されるものではないが、カーボンブラック、活性炭、グラファイト等の黒色微粒子は、本発明の無機多孔質体(f)としては適当でない。

無機多孔質体(f)の細孔容積は、好ましくは0.1ml/g以上10ml/g以下、より好ましくは0.2ml/g以上5ml/g以下である。細孔容積が0.1ml/g以上の場合、粘稠性液状カスの吸収量は十分であり、また10ml/g以下の場合、粒子の機械的強度を確保することができる。本発明において細孔容積の測定には、窒素吸着法を用いる。本発明の細孔容積は、-196における窒素の吸着等温線から求められる。

【0060】

無機多孔質体(f)の平均細孔径は、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収量に極めて大きく影響を及ぼす。平均細孔径の好ましい範囲は、1nm以上1000nm以下、より好ましくは2nm以上200nm以下、更に好ましくは2nm以上50nm以下である。平均細孔径が1nm以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収性が確保でき、1000nm以下である場合、粒子の比表面積も大きく液状カスの吸収量を十分に確保できる。平均細孔径が1nm未満の場合、液状カスの吸収量が少ない理由については明確になっていないが、液状カスが粘稠性であるため、ミクロ孔に入り難いのではないかと推定している。本発明の平均細孔径は、窒素吸着法を用いて測定した値である。平均細孔径が2~50nmのものは特にメソ孔と呼ばれ、メソ孔を有する多孔質粒子が液状カスを吸収する能力が極めて高い。本発明の細孔径分布は、-196における窒素の吸着等温線から求められる。

【0061】

本発明は、好ましくはレーザー照射により切断され易いように比較的分子量の低い樹脂を採用し、それ故、分子の切断時に多量に低分子のモノマー、オリゴマー類が発生するため、この粘稠性の液状カスの除去を多孔質無機吸収剤を用いて行うという、これまでの技術思想に全くない新しい概念を導入していることに最大の特徴がある。粘稠性液状カスの除去を効果的に行うために、無機多孔質体の数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量、給油量等の物性は重要な要素となる。

無機多孔質体(f)は数平均粒径が0.1~100μmであることが好ましい。この数平均粒径の範囲より小さいものを用いた場合、本発明の樹脂組成物より得られる原版をレーザーで彫刻する際に粉塵が舞いやすく、彫刻装置を汚染するほか、樹脂(d)及び有機化合物(e)との混合を行う際に粘度の上昇、気泡の巻き込み、粉塵の発生等を生じやすい。他方、上記数平均粒径の範囲より大きなものを用いた場合、レーザー彫刻した際レリーフ画像に欠損が生じやすく、印刷物の精細さを損ないやすい傾向がある。より好ましい平均粒子径の範囲は、0.5~20μmであり、更に好ましい範囲は3~10μmである。本発明で用いる無機多孔質体の平均粒子径は、レーザー散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる。

【0062】

多孔質体の特性を評価する上で、多孔度という新たな概念を導入する。多孔度とは、平均粒子径D(単位:μm)と粒子を構成する物質の密度d(単位:g/cm<sup>3</sup>)から算出される単位重量あたりの表面積Sに対する、比表面積Pの比、すなわちP/Sで定義する。粒子1個あたりの表面積は、 $D^2 \times 10^{-12}$ (単位:m<sup>2</sup>)であり、粒子1個の重量は $(D^3 d / 6) \times 10^{-12}$ (単位:g)であるので、単位重量あたりの表面積Sは、 $S = 6 / (D d)$ (単位:m<sup>2</sup>/g)となる。比表面積Pは、窒素分子を表面に吸着させ測定した値を用いる。

10

20

30

40

50

無機多孔質体 (f) の多孔度は、好ましくは 20 以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 100 以上である。多孔度が 20 以上であれば、液状カスの吸着除去に効果がある。粒子径が小さくなればなるほど比表面積 P は大きくなるため、比表面積単独では多孔質体の特性を示す指標として不適当である。そのため、粒子径を考慮し、無次元化した指標として多孔度を取り入れた。例えば、ゴム等の補強材として広く用いられているカーボンブラックは、比表面積は  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $20 \text{ m}^2 / \text{g}$  と非常に大きい、平均粒子径は極めて小さく、通常  $10 \text{ nm}$  から  $100 \text{ nm}$  の大きさであるので、密度をグラファイトと同じ  $2.25 \text{ g} / \text{cm}^3$  として多孔度を算出すると、0.8 から 1.0 の範囲の値となり、粒子内部に多孔構造のない無孔質体であると推定される。カーボンブラックはグラファイト構造を有することは一般的に知られているので、前記密度にグラファイトの値を用いた。一方、本発明で用いている多孔質シリカの多孔度は、500 を優に超えた高い値となる。

10

#### 【0063】

本発明で用いる無機多孔質体 (f) は、さらに良好な吸着性を得るためには、特定の比表面積、吸油量を持つことが好ましい。

無機多孔質体 (f) の比表面積の範囲は、好ましくは  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である。より好ましい範囲は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である。比表面積が  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であれば、レーザー彫刻時の液状カスの除去が十分となり、また、 $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であれば、感光性樹脂組成物の粘度上昇を抑え、また、チキソトローピー性を抑えることができる。本発明の比表面積は、-196 における窒素の吸着等温線から BET 式に基づいて求められる。

20

液状カス吸着量を評価する指標として、吸油量がある。これは、無機多孔質体  $100 \text{ g}$  が吸収する油の量として定義する。本発明で用いる無機多孔質体 (f) の吸油量の好ましい範囲は、 $10 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上  $2000 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以下、より好ましくは  $50 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上  $1000 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以下、更に好ましくは  $200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上  $800 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以下である。吸油量が  $10 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの除去に効果があり、また  $2000 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  以下であれば、無機多孔質体 (f) の機械的強度を十分に確保できる。吸油量の測定は、JIS-K5101 にて行うことが好ましい。

#### 【0064】

30

無機多孔質体 (f) は、特に赤外線波長領域のレーザー光照射により変形又は溶融せずに多孔質性を保持することが必要である。950 において 2 時間処理した場合の灼熱減量は、好ましくは  $15 \text{ wt} \%$  以下、より好ましくは  $10 \text{ wt} \%$  以下である。

無機多孔質体 (f) の粒子形状は特に限定するものではなく、球状、扁平状、針状、無定形、又は表面に突起のある粒子などを使用することができる。その中でも、印刷版の耐摩耗性の観点から、球状粒子が特に好ましい。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジ等の均一な細孔径を有する球状顆粒体など使用することも可能である。特に限定するものではないが、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、メソポーラスモレキュラーシーブ、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス等を挙げることができる。

40

また、層状粘土化合物などのように、層間に数  $\text{nm} \sim 100 \text{ nm}$  の空隙が存在するものについては、細孔径を定義できないため、本発明においては層間に存在する空隙すなわち面間隔を細孔径と定義する。また、層間に存在する空間の総量を細孔容積と定義する。これらの値は、窒素の吸着等温線から求めることができる。

更にこれらの細孔又は空隙にレーザー光の波長の光を吸収する顔料、染料等の有機色素を取り込ませることもできる。

#### 【0065】

球状粒子を規定する指標として、真球度を定義する。本発明で用いる真球度とは、粒子を投影した場合に投影図形内に完全に入る円の最大値  $D_1$  の、投影図形が完全に入る円の最小値  $D_2$  の比 ( $D_1 / D_2$ ) で定義する。真球の場合、真球度は 1.0 となる。本発明

50



で用いる好ましい球状粒子の真球度は、0.5以上1.0以下、より好ましくは0.7以上1.0以下である。0.5以上であれば、印刷版としての耐磨耗性が良好である。真球度1.0は、真球度の上限值である。球状粒子として、70%以上、より好ましくは90%以上の粒子が、真球度0.5以上であることが望ましい。真球度を測定する方法としては、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真を基に測定する方法を用いることができる。その際、少なくとも100個以上の粒子がモニター画面に入る倍率において写真撮影を行うことが好ましい。また、写真を基に前記D<sub>1</sub>及びD<sub>2</sub>を測定するが、写真をスキャナー等のデジタル化する装置を用いて処理し、その後画像解析ソフトウェアを用いてデータ処理することが好ましい。

#### 【0066】

また、無機多孔質体(f)の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機化合物で被覆し表面改質処理を行い、より親水性化又は疎水性化した粒子を用いることもできる。

本発明において、これらの無機多孔質体(f)は1種類又は2種類以上のものを選択でき、無機多孔質体(f)を添加することによりレーザー彫刻時の液状カスの発生抑制、及びレリーフ印刷版のタック防止等の改良が有効に行われる。

本発明の感光性樹脂組成物(10)における樹脂(d)、有機化合物(e)、及び無機多孔質体(f)の割合は、通常、樹脂(d)100重量部に対して、有機化合物(e)は5~200重量部が好ましく、20~100重量部の範囲がより好ましい。また、無機多孔質体(f)は1~100重量部が好ましく、2~50重量部の範囲がより好ましく、更に好ましい範囲は、2~20重量部である。

有機化合物(e)の割合が、上記の範囲であれば、得られる印刷版などの硬度と引張強伸度のバランスがとり易く、架橋硬化の際の収縮が小さくなり、厚み精度を確保することができる。

また、無機多孔質体(f)の量が上記の範囲であれば、版面のタック防止効果、及びレーザー彫刻した際に、彫刻液状カスの発生を抑制するなどの効果が十分発揮され、印刷版の機械的強度を確保することができ、透明性を保持することもできる。また、特にフレキシソ版として利用する際にも、硬度が高くなりすぎないように抑えることができる。光、特に紫外線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させレーザー彫刻印刷原版を作製する場合、光線透過性が硬化反応に影響する。したがって、用いる無機多孔質体の屈折率が感光性樹脂組成物の屈折率に近いものを用いることが有効である。

#### 【0067】

感光性樹脂組成物(10)を光照射により架橋して印刷版などとしての物性を発現させるが、その際に重合開始剤を添加することができる。重合開始剤は一般に使用されているものから選択でき、例えば高分子学会編「高分子データ・ハンドブック-基礎編」1986年(培風館発行)、に例示されているラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の開始剤等が使用できる。また、光重合開始剤を用いて光重合により架橋を行うことは、本発明の樹脂組成物の貯蔵安定性を保ちながら、生産性良く印刷原版を生産できる方法として有用である。その際に用いる開始剤も公知のものが使用できる。例えばベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類; 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類等の光ラジカル重合開始剤のほか、光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤又は光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などが挙げられる。重合開始剤の添加量は樹脂(d)と有機化合物(e)の合計量の0.01~10wt%範囲が好ましい。

## 【 0 0 6 8 】

その他、感光性樹脂組成物（１０）には、用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。

感光性樹脂組成物（１０）を円筒状に成形する方法としては、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、注型法、ポンプや押し出し機等の機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせ、ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法等が例示できる。その際、樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行うことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などを施してもよい。また、感光性樹脂組成物（１０）を円筒状に塗布した後、光を照射し該感光性樹脂組成物（１０）を硬化・固化させる装置内に、レーザー彫刻用のレーザー光源を組み込んだ円筒状印刷原版成形・彫刻装置を用いて印刷版を形成することもできる。このような装置を用いた場合、円筒状印刷原版を形成した後、直ちにレーザー彫刻し、印刷版を形成することができ、成形加工に数週間の期間を必要としていた従来のゴムスリーブでは到底考えられない短時間加工が実現可能となる。中空円筒状印刷原版を作製する工程において、感光性樹脂組成物（１０）を用いることにより該中空円筒状印刷原版を極めて短時間で作製することが可能である。

10

## 【 0 0 6 9 】

本発明で用いる中空円筒状芯材（Ａ）の表面に物理的、化学的処理を行うことにより、周長調整層（Ｆ）との接着性を向上させることができる。また同様にして、周長調整層（Ｆ）とレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層（３）との接着性を向上させることもできる。物理的処理方法としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウェットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線又は真空紫外線照射法などを挙げることができる。また、化学的処理方法としては、強酸・強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などがある。

20

成形された感光性樹脂組成物（１０）は、光又は電子線の照射により架橋せしめ、レーザー彫刻可能な印刷原版を形成する。また、成型しながら光又は電子線の照射により架橋させることができる。光を使って架橋させる方法は、装置が簡便で厚み精度が高くできるなどの利点を有し好適である。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられ、その他公知の方法で硬化を行うことができる。また、複数の種類の光源の光を照射しても構わない。感光性樹脂組成物を光で硬化させる場合、表面に透明なカバーフィルムを被覆し、酸素を遮断した状態で光を照射することもできる。カバーフィルムは、印刷原版の表面を保護するために使用することもできる。ただし、レーザー彫刻時には剥離して用いる。感光性樹脂組成物層に光を照射する雰囲気は、気体雰囲気、特に大気雰囲気が好ましい。酸素を遮断するためのカバーフィルム被覆機構、不活性ガスを用いる際の酸欠防止機構等を装置に装着する必要がないためである。

30

## 【 0 0 7 0 】

レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層（３）の厚みは、その使用目的に応じて任意に設定して構わないが、印刷版として用いる場合には、一般的に０．１～７ｍｍの範囲である。場合によっては、組成の異なる材料を複数積層しても構わない。

40

本発明で用いる表面にパターンが形成された樹脂層（Ｃ）は、マスク露光方式又は高エネルギー線走査露光方式を用いて、光線が照射された部分が光硬化し潜像が形成され、その後の現像工程により未硬化部が除去される感光性樹脂層であっても構わない。また、感光性樹脂層表面にブラックレーヤーと呼ばれるカーボンブラック等の黒色顔料を含む薄い層を形成し、その後、近赤外線レーザーを用いてパターンを形成し、このパターンを露光マスクとして用いる方法を採用することもできる。また、現像工程では、未硬化樹脂が溶解又は分散する現像液を用いることもでき、更に現像液を用いずに熱で溶解させ不織布で吸い取る熱現像方法を用いることもできる。マスク露光方式とは、遮光性パターンを有するネガフィルムを通して２００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長領域の光を含む光線を感光性樹脂に照射する方法である。また、高エネルギー線走査露光方式とは、紫外線レーザー光、

50

電子線等のビーム状エネルギー線を、ガルバノミラー又は電子レンズ等の光学系を用いて走査し、感光性樹脂に照射する方法である。

#### 【0071】

表面にパターンが形成された樹脂層(C)を接着剤層又は粘着剤層を介して、中空円筒状芯材(A)又は周長調整層(F)又はクッション層(E)又は剛性体層(G)上に貼り付けても構わない。

本発明では、図1に示すように、クッション層(E)(図中、符号4)と、パターン形成可能な樹脂層(B)又はパターンが形成された樹脂層(C)(図中、符号6)の間に厚さ0.01mm以上0.5mm以下の剛性体層(G)(図中、符号5)が存在していても構わない。剛性体層(G)の線熱膨張係数の好ましい範囲は、熱機械測定法(TMA法)を用いて20 から80 の温度範囲で測定した場合、 $-10 \text{ ppm/}$  以上 $150 \text{ ppm/}$  以下、より好ましくは $0 \text{ ppm/}$  以上 $100 \text{ ppm/}$  以下である。線熱膨張係数がこの範囲であれば、印刷時の細線、細字のインキ付着不良の抑制に効果が見られる。

本発明では、前述したように複数の感光性樹脂組成物層を順次光硬化させて積層する方法で中空円筒状印刷基材を作製することもでき、また、複数の感光性樹脂組成物層を積層した後に、一度に光硬化させて中空円筒状印刷基材を作製することもできる。

#### 【0072】

中空円筒状芯材(A)、周長調整層(F)、クッション層(E)、剛性体層(G)、及びレーザー彫刻法によりパターン形成可能な樹脂層(B)又はパターンが形成された樹脂層(C)は、感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて形成したものであることが好ましい。感光性樹脂組成物中に存在する重合性不飽和基が反応することにより3次元架橋構造が形成され、通常用いるエステル系、ケトン系、芳香族系、エーテル系、アルコール系、ハロゲン系溶剤に不溶化する。この反応は、重合性不飽和基間で起こり、重合性不飽和基が消費される。また、光重合開始剤を用いて架橋硬化させる場合、光重合開始剤が光により分解されるため、前記架橋硬化物を溶剤で抽出し、GC-MS法(ガスクロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法)、LC-MS法(液体クロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法)、GPC-MS法(ゲル浸透クロマトグラフィーで分離し質量分析する方法)、LC-NMR法(液体クロマトグラフィーで分離したものを核磁気共鳴スペクトルで分析する方法)を用いて解析することにより、未反応の光重合開始剤及び分解生成物を同定することができる。更に、GPC-MS法、LC-MS法、GPC-NMR法を用いることにより、溶剤抽出物中の未反応成分、及び重合性不飽和基が反応して得られる比較的分子量の生成物についても溶剤抽出物の分析から同定することができる。3次元架橋構造を形成した溶剤に不溶の高分子量成分については、熱分解GC-MS法を用いることにより、高分子量体を構成する成分として、重合性不飽和基が反応して生成した部位が存在するかどうかを検証することが可能である。例えば、メタクリレート基、アクリレート基、ビニル基等の重合性不飽和基が反応した部位が存在することを質量分析スペクトルパターンから推定することができる。熱分解GC-MS法とは、試料を加熱分解させ、生成するガス成分をガスクロマトグラフィーで分離した後、質量分析を行う方法である。架橋硬化物中に、未反応の重合性不飽和基又は重合性不飽和基が反応して得られた部位と共に、光重合開始剤に由来する分解生成物や未反応の光重合開始剤が検出されると、感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて得られたものであると結論付けることができる。

#### 【0073】

更に、架橋硬化物中に存在する無機多孔質体微粒子の量は、架橋硬化物を空気中で加熱することにより、有機物成分を焼き飛ばし、残渣の重量を測定することにより求めることができる。また、前記残渣中に無機多孔質体微粒子が存在することは、電界放射型高分解能走査型電子顕微鏡での形態観察、レーザー散乱式粒子径分布測定装置での粒子径分布、及び窒素吸着法による細孔容積、細孔径分布、比表面積の測定から同定することができる。

#### 【0074】

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとしてコンピューターを利用してレーザー装置を操作し、原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよいが、彫刻を高速で行うためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー等の赤外線又は近赤外線領域に発振波長を有するレーザーが好ましいものの一つである。また、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第3又は第4高調波に波長変換したYAGレーザー、銅蒸気レーザー等は、有機分子の結合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適する。フェムト秒レーザーなど極めて高い尖頭出力を有するレーザーを用いることもできる。また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でもよい。一般には樹脂は炭酸ガスレーザーの10 μm近傍に吸収を持つため、特にレーザー光の吸収を助けるような成分の添加は必須ではない。YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザーは1 μm近辺に発振波長を有するが、この波長領域に光吸収を有する有機物はあまりない。その場合、これの吸収を助ける成分である、染料、顔料の添加が好ましい。このような染料の例としては、ポリ(置換)フタロシアニン化合物及び金属含有フタロシアニン化合物、；シアニン化合物；スクアリリウム染料；カルコゲノピリロアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス(カルコゲノピリロ)ポリメチン染料；オキシインドリジン染料；ビス(アミノアリール)ポリメチン染料；メロシアニン染料；及びキノイド染料などが挙げられる。顔料の例としてはカーボンブラック、グラファイト亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロムアルミネート、酸化鉄等の暗色の無機顔料や鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉及びこれら金属にSi、Mg、P、Co、Ni、Y等をドーブしたもの等が挙げられる。これら染料、顔料は単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよいし、複層構造にするなどのあらゆる形態で組み合わせてもよい。ただし、紫外線又は可視光線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させる場合、印刷原版内部まで硬化させるためには、用いる光線領域に吸収のある色素、顔料の添加量は低く抑えることが好ましい。

#### 【0075】

レーザーによる彫刻は酸素含有ガスの下、一般には空気存在下又は気流下を実施するが、炭酸ガス、窒素ガス下でも実施できる。彫刻終了後、レリーフ印刷版面にわずかに発生する粉末状又は液状の物質は適当な方法、例えば溶剤や界面活性剤の入った水等で洗い取る方法、高圧スプレー等により水系洗浄剤を照射する方法、高圧スチームを照射する方法などを用いて除去してもよい。

本発明において、凹凸パターンを形成した後に、パターンを形成した印刷版表面に波長200 nm～450 nmの光を照射した後露光を実施することもできる。これは表面のタック除去に効果がある方法である。後露光は大気中、不活性ガス雰囲気中、水中のいずれの環境で行っても構わない。用いる感光性樹脂組成物中に水素引き抜き型光重合開始剤が含まれている場合、特に効果的である。更に、後露光工程前に印刷版表面を、水素引き抜き型光重合開始剤を含む処理液で処理し露光しても構わない。また、水素引き抜き型光重合開始剤を含む処理液中に印刷版を浸漬した状態で露光しても構わない。

本発明の原版は、印刷版用レリーフ画像の他、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子部品作成に用いられる絶縁体、抵抗体、導電体ペーストのパターニング用レリーフ画像、窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に応用し、利用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0076】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

#### (1) レーザー彫刻

レーザー彫刻は炭酸ガスレーザー彫刻機(英国、ZED社製、商標「ZED-mini-1000」)を用いて行い、彫刻は、網点、500 μm幅の凸線による線画、及び、5

10

20

30

40

50

00  $\mu\text{m}$ 幅の白抜き線を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さを大きく設定すると、微細な網点部パターンのトップ部分の面積が確保できず、形状も崩れて不鮮明となるため、彫刻深さは0.55mmとした。

#### (2) 網点部の形状

彫刻した部位のうち、80 lpi (Lines per inch) で面積率約10%の網点部の形状を電子顕微鏡で、200倍～500倍の倍率で観察した。網点が円錐形又は擬似円錐形(円錐の頂点付近を円錐の底面に平行な面で切った、末広りの形状)の場合には、印刷版として良好である。

#### (3) 多孔質体及び無孔質体の細孔容積、平均細孔径及び比表面積

多孔質体又は無孔質体2gを試料管に取り、前処理装置で150、1.3Pa以下の条件で12時間減圧乾燥した。乾燥した多孔質体又は無孔質体の細孔容積、平均細孔径及び比表面積は、米国、カンタクローム社製、オートソープ3MP(商標)を用い、液体窒素温度雰囲気下、窒素ガスを吸着させて測定した。具体的には、比表面積はBET式に基づいて算出した。細孔容積及び平均細孔径は、窒素の脱着時の吸着等温線から円筒モデルを仮定し、BJH(Brrett-Joyner-Halenda)法という細孔分布解析法に基づいて算出した。

#### (4) 多孔質体及び無孔質体の灼熱減量

測定用の多孔質体又は無孔質体の重量を記録した。次に測定用試料を高温電気炉(FG31型;日本国、ヤマト科学社製)に入れ、空気雰囲気、950の条件下で2時間処理した。処理後の重量変化を灼熱減量とした。

#### 【0077】

#### (5) 微粒子の平均粒子径

多孔質体及び無孔質体の平均粒子径の測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置(商標、SALD-2000J型;日本国、島津製作所製)を用いて行った。装置の仕様では、0.03  $\mu\text{m}$ から500  $\mu\text{m}$ までの粒子径範囲の測定が可能であることが、カタログに記載されている。分散媒体としてメチルアルコールを用い、超音波を約2分間照射し粒子を分散させ測定液を調製した。

#### (6) 粘度

感光性樹脂組成物の粘度は、B型粘度計(商標、B8H型;日本国、東京計器社製)を用い、20で測定した。

#### (7) 数平均分子量の測定

樹脂(a)の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ法(GPC法)を用いて、分子量既知のポリスチレンで換算して求めた。高速GPC装置(日本国、東ソー社製のHLC-8020)とポリスチレン充填カラム(商標:TSKgel GMHXL;日本国、東ソー社製)を用い、テトラヒドロフラン(THF)で展開して測定した。カラムの温度は40に設定した。GPC装置に注入する試料としては、樹脂濃度が1wt%のTHF溶液を調製し、注入量10  $\mu\text{l}$ とした。また、検出器としては、樹脂(a)に関しては紫外吸収検出器を使用し、モニター光として254nmの光を用いた。

#### (8) 重合性不飽和基の数の測定

合成した樹脂(a)の分子内に存在する重合性不飽和基の平均数は、未反応の低分子成分を液体クロマトグラフ法を用いて除去した後、核磁気共鳴スペクトル法(NMR法)を用いて分子構造解析し求めた。

#### 【0078】

#### (9) ショアD硬度の測定

周長調整層(F)のショアD硬度は、テクロック社製、商標「GS-720G Type D」を用いて測定した。測定開始直後の値をショアD硬度に採用した。円筒状支持体に形成した円筒状芯材(A)のショアD硬度を、円筒状支持体を装着したまま測定した。測定に用いた錘の重量は、8kgであった。

#### (10) 線熱膨張係数の測定

フィルム状補強材の線熱膨張係数は、熱機械測定法(TMA)を用いて実施した。測定

10

20

30

40

50

温度範囲は、室温から 80 の範囲で、熱機械測定装置（島津製作所社製、商標「TMA-50」）を用いて実施した。

（パターン形成可能な感光性樹脂組成物の製造例）

樹脂（d）として、下記製造例 1～3 で、樹脂（d1）、（d2）及び（d3）を製造した。

【0079】

（製造例 1）

温度計、攪拌機、及び還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに旭化成株式会社製ポリカーボネートジオールである、商標「PCDL L4672」（数平均分子量 1990、OH 価 56.4）447.24 g とトリレンジイソシアネート 30.83 g を加え、80 に加温下に約 3 時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート 14.83 g を添加し、さらに約 3 時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が 1 分子あたり平均約 2 個）である数平均分子量約 10000 の樹脂（d1）を製造した。この樹脂は 20 では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しなかった。

【0080】

（製造例 2）

温度計、攪拌機、及び還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに旭化成株式会社製ポリカーボネートジオールである、商標「PCDL L4672」（数平均分子量 1990、OH 価 56.4）447.24 g とトリレンジイソシアネート 30.83 g を加え、80 に加温下に約 3 時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート 7.42 g を添加し、さらに約 3 時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が 1 分子あたり平均約 1 個）である数平均分子量約 10000 の樹脂（d2）を製造した。この樹脂は 20 では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しなかった。

【0081】

（製造例 3）

温度計、攪拌機、及び還流器を備えた 1 L のセパラブルフラスコに旭化成株式会社製ポリカーボネートジオールである、商標「PCDL L4672」（数平均分子量 1990、OH 価 56.4）449.33 g とトリレンジイソシアネート 12.53 g を加え、80 に加温下に約 3 時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート 47.77 g を添加し、さらに約 3 時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が 1 分子あたり平均約 2 個）である数平均分子量約 3000 の樹脂（d3）を製造した。この樹脂は 20 では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しなかった。

【0082】

（中空円筒状芯材の形成）

樹脂（a）として得られた樹脂（d1）100 重量部、有機化合物（b）としてフェノキシエチルメタクリレート（分子量：206）25 重量部、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（分子量：400）5 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート（分子量：339）10 重量部、光重合開始剤として 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.6 重量部及びベンゾフェノン 1 重量部、その他の添加剤として 2,6-ジ-*t*-ブチルアセトフェノン 0.5 重量部を混合し、20 において液状の感光性樹脂組成物（XI）を得た。

表面に離型剤としてポリジメチルシロキサンで薄く被覆されている外形 213.384 mm のエアシリンダー表面上に、厚さ 125 μm の PET フィルムを巻き付け、PET フィルム両端部の接合部位にできる隙間が 0.5 mm 以下になるように位置合わせをし、仮留めした。この PET フィルム上に幅 25 mm、厚さ 0.13 mm の片面に粘着剤が被覆されたガラスクロステープを螺旋状に巻き付け、PET フィルム表面を覆い、円筒状積層体を得た。

10

20

30

40

50

ガラスクロステープで覆われた円筒状積層体の表面に、エアーシリンダーを回転させながらドクターブレードを用いて液状感光性樹脂組成物（X I）を塗布し、P E Tフィルムの表面から測定した積層物全体の厚さを約2 mmとなるように感光性樹脂組成物層を形成した。更に、エアーシリンダーを周方向に回転させながら、メタルハライドランプ（アイ・グラフィックス社製、商標「M 0 5 6 - L 2 1」）の光を $4000\text{ mJ/cm}^2$ （U Vメーター（オーク製作所社製、商標「U V - M 0 2」）とU V - 3 5 - A P Rフィルターで測定した照度を時間積分した値）照射し、感光性樹脂硬化物層を得た。感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、U Vメーター（オーク製作所社製、商標「U V - M 0 2」）を用いて測定した。フィルター（オーク製作所社製、商標「U V - 3 5 - A P Rフィルター」）を使用して測定したランプ照度は、 $100\text{ mW/cm}^2$ 、フィルター（オーク製作所社製、商標「U V - 2 5フィルター」）を使用して測定したランプ照度は、 $14\text{ mW/cm}^2$ であった。その後、厚さが1.5 mmになるように、超硬バイトを用いて切削を行い、更に、切削砥石を用いて表面を荒削りした後、表面に微細な砥石が付着したフィルムを用いて精密研磨を行い、中空円筒状芯材（ ）を得た。得られた中空円筒状芯材（ ）のショアD硬度は、55度であった。また、接触式変位センサ（キーエンス社製、商標「A T 3 - 0 1 0」）を用いて測定した表面の高低差は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以内であった。中空円筒状芯材（ ）を作製するのに要した時間は、30分以内であった。

#### 【0083】

また、液状感光性樹脂組成物（旭化成ケミカルズ社製、商標「A P R - G - 4 2」）99重量部に対し、ベンゾフェノン1重量部を添加した液状の感光性樹脂組成物（X I I）を調製した。液状感光性樹脂組成物（旭化成ケミカルズ社製、商標「A P R - G - 4 2」）は、不飽和ポリウレタン樹脂、数種類の重合性不飽和基を有する有機化合物、光重合開始剤を含有する樹脂である。

ナイロン繊維を縦横に編んだ厚さ $110\text{ }\mu\text{m}$ 、開口部の寸法が約 $60\text{ }\mu\text{m}$ のナイロンメッシュシート（150メッシュ）に、実施例1で用いた感光性樹脂組成物（X I I）を含浸し、余分な感光性樹脂組成物をブレードで除去した後、ケミカルランプ（中心波長： $370\text{ nm}$ ）の光を大気中で $50\text{ mJ/cm}^2$ 照射し、半硬化状態の感光性樹脂硬化物を形成した。表面には粘着性が残っていた。表面タックを測定したところ、 $200\text{ N/m}$ を超えて大きかった。

半硬化状態の感光性樹脂硬化物を含有するナイロンメッシュシートを、外形 $213.384\text{ mm}$ のエアーシリンダー上に被覆したP E Tフィルム上に螺旋状に2重に巻き付けた。更に、このナイロンメッシュシート上に、感光性樹脂組成物（X I I）を、ドクターブレードを用いて塗布し、感光性樹脂組成物層を形成した。メタルハライドランプの光を照射し、感光性樹脂硬化物を得た。得られた感光性樹脂硬化物層の厚さが約1.5 mmの中空円筒状芯材を形成した。形成された中空円筒状芯材（ ）のショアD硬度は、60度であった。また、表面の凹凸の高低差は $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。中空円筒状芯材（ ）を作製するのに要した時間は、30分以内であった。

感光性樹脂組成物（X I I）100重量部に対して、平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の窒化珪素球状微粒子5重量部を混合した感光性樹脂組成物（X I I I）を調製した。窒化珪素球状微粒子は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、90%以上が真球度0.8以上の粒子であった。

離型処理された外形 $213.384\text{ mm}$ のエアーシリンダー上に、感光性樹脂組成物（X I I I）をドクターブレードを用いて塗布し、メタルハライドランプの光を照射することにより光硬化させ樹脂層（D）を形成した。

更に、ナイロンメッシュシートに該感光性樹脂組成物（X I I）を含浸させ、ケミカルランプの光を大気中で $50\text{ mJ/cm}^2$ 照射し、半硬化状態の感光性樹脂硬化物を得た。表面には粘着性があった。

得られた半硬化状態の感光性樹脂硬化物を樹脂層（D）上にローラーで圧着しながら巻き付けた後、メタルハライドランプの光を $4000\text{ mJ/cm}^2$ 照射し、ナイロンメッシュシートが3重に巻き付けられた中空円筒状芯材を構成する感光性樹脂硬化物層を形成し

10

20

30

40

50

た。得られた感光性樹脂硬化物層からなる中空円筒状芯材（ ）のショアD硬度は60度をを超えて高いものであった。

【0084】

（周長調整層の形成）

外形213.384mmのエアーシリンダーがあり、印刷版の周長を700mmと設計した場合、用いる材料の厚さから逆算して、周長調整層の厚さを決定した。例えば、レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層の厚さを1.14mm、両面に接着剤層を有するクッションテープの厚さを0.55mm（接着剤層の厚さは片面25μmとする）、中空円筒状芯材の厚さを1.50mmと設計すると、周長調整層の厚さの設定値は、1.526mmとなる。

10

前記感光性樹脂組成物（サ）99重量部に対し、メチルスチリル変性シリコンオイル（信越化学工業社製、商標「KF410」）を1重量部加え、混合した。感光性樹脂組成物（XIV）を、周長調整層（ ）作製用に調製した。

上記のようにして得られた、内径213.384mm、幅300mmの中空円筒状芯材上に20 において液状感光性樹脂組成物（XIV）を、ドクターブレードを用いて厚さ約1.1mmで塗布し、その後、メタルハライドランプ（アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」）の光を窒素雰囲気下で4000mJ/cm<sup>2</sup>（UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とフィルター（オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」）で測定した照度を時間積分した値）照射し、感光性樹脂硬化物層を得た。感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）を用いて測定した。フィルター（オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」）を使用して測定したランプ照度は、100mW/cm<sup>2</sup>であり、フィルター（オーク製作所社製、商標「UV-25フィルター」）を使用して測定したランプ照度は、14mW/cm<sup>2</sup>であった。その後、厚さが1.026mmになるように、超硬バイトを用いて切削し、周長調整層（ ）を得た。周長調整層（ ）を作製するのに要した時間は、20分以内であった。感光性樹脂組成物（XIV）は、メチルスチリル変性シリコンオイルを含有しているため、切削、研磨性を大幅に向上させることができた。

20

また、液状感光性樹脂組成物（旭化成ケミカルズ社製、商標「APR-G-42」）99重量部に対し、熱膨張性カプセル（松本油脂製薬株式会社製、商標「マツモトマイクロスフェアF-30VS」、最適発泡温度110～120 、乾燥重量）1重量部を混合し、感光性樹脂組成物（XV）を得た。

30

【0085】

得られた感光性樹脂組成物（XV）を、エアーシリンダーに装着した中空円筒状芯材上に、ドクターブレードを用いて前記エアーシリンダーを周方向へ回転させながら塗布し、継ぎ目のない感光性樹脂組成物層を得ることができた。得られた感光性樹脂組成物層の厚さは、50μmであった。その後、得られた感光性樹脂組成物層にケミカルランプの光を100mJ/cm<sup>2</sup>（UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とフィルター（オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」）を用いて積算したエネルギー量）を照射し、半硬化状態の硬化物を得た（硬度が一定の値に到達するまでには、少なくとも200mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーが必要である）。その後、半硬化樹脂層を回転させながら赤外線ランプを用いて加熱し、150 まで加熱した。この加熱処理により、熱膨張性マイクロカプセルを膨張させ、厚さ約200μmの周長調整層を得た。更に、メタルハライドランプの光を2000mJ/cm<sup>2</sup>（UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とフィルター（オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」）を用いて積算したエネルギー量）照射し、後露光を実施した。その後、周長調整層の厚さが1.026mmになるように超硬バイトを用いて切削し整形し、周長調整層（ ）を得た。周長調整層（ ）を作製するのに要した時間は、20分以内であった。

40

熱膨張により得られた独立気泡を有する周長調整層は、失透しており熱膨張性マイクロ

50



カプセルが膨張していることを確認した。表面近傍の気泡径を、光学顕微鏡を用いて観察したところ、得られた周長調整層では、70%以上の気泡が30から60  $\mu\text{m}$ の範囲に入り、平均値は48  $\mu\text{m}$ であった。

作製された周長調整層付きの円筒状積層体の径を10箇所測定したところ、精度は10  $\mu\text{m}$ 以内に入っていた。

周長調整層( )及び( )のショアD硬度は、55度と58度であった。

#### 【0086】

(クッション層の形成)

上記のようにして得られた周長調整層上に、両面接着剤層を有する厚さ0.55 mmのクッションテープ(3M社製、商標「1820」)を気泡が入らないように注意して貼り付け、クッション層( )を形成した。

また、液状感光性樹脂組成物(旭化成ケミカルズ社製、商標「APR-F320」)99重量部に対し、ベンゾフェノン1重量部を添加した液状感光性樹脂組成物(XVI)を調製した。得られた液状感光性樹脂組成物(XVI)を周長調整層上にドクターブレードを用いて塗布し、メタルハライドランプの光を照射することにより光硬化させ、更に、厚さが0.55 mmとなるように研削により調整し、クッション層( )を得た。

#### 【0087】

(円筒状印刷原版の作製)

(実施例1)

製造例で得られた樹脂(d1)100重量部、フェノキシエチルメタクリレート37重量部、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート12重量部、無機多孔質体として富士シリシア化学株式会社製、多孔質性微粉末シリカである、商標「サイロスフェアC-1504」(以下略してC-1504と言う。数平均粒子径4.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積520  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径12 nm、細孔容積1.5  $\text{ml}/\text{g}$ 、灼熱減量2.5 wt%、吸油量290  $\text{ml}/100\text{g}$ )を7.7重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.9重量部、ベンゾフェノン1.5重量部、及び2,6-ジ-*t*-ブチルアセトフェノン0.5重量部を、遊星式真空脱泡混練装置(倉敷紡績社製、商標「マゼルスターDD-300」)を用いて混合し、感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を、レーザー彫刻可能な樹脂層(B)の作製に用いた。

上記のように作製した中空円筒状芯材( )上に、周長調整層( )を積層し、更にその上にクッション層( )を積層した。その後、クッション層( )上に、片面に接着剤層が付いた厚さ100  $\mu\text{m}$ のPETフィルム(剛性体層(G))を接着剤層が表側露出するように貼り付け、PET付き円筒状積層体を作製した。得られた円筒状積層体の上に、上記のように調製したレーザー彫刻可能な樹脂層(B)形成用の感光性樹脂組成物を、円筒状支持体であるエアースリンダーを周方向に回転させながらドクターブレードを用いて厚さ約1.5 mmで塗布し、継ぎ目のない感光性樹脂組成物層を形成した。更にその後、得られた感光性樹脂組成物層に支持体を回転させながらメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の紫外線を4000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ (UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)とフィルター(オーク製作所社製。商標「UV-35-APRフィルター」)を用いて積算したエネルギー量)照射し、感光性樹脂硬化物層を得た。その後、感光性樹脂硬化物層の厚さを調整するため、超硬バイトを用いて切削し、研磨布を用いて研磨することにより、厚さ1.14 mmの感光性樹脂硬化物層を有するレーザー彫刻可能な中空円筒状印刷原版を作製した。中空円筒状印刷原版を作製するのに要した全工程時間は、70分以内であった。

このようにして得られた中空円筒状印刷原版の表面に、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いて凹凸パターンを形成した。レーザー彫刻後のカス拭き取り回数は3回以下と良好であり、また、網点部の形状も円錐状で良好であった。彫刻後のカス拭き取り回数とは、彫刻後発生する粘稠性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数であり、この回数が多いと液状カスの量が多いことを意味する。

剛性体層(G)として用いたPETフィルムの線熱膨張係数は、熱機械測定法(TMA

(島津製作所社製、商標「TMA-50」)法)で、100ppm/であった。

# 【0088】

(実施例2~6)

前記の製造例で得られた樹脂(d1)、(d2)、(d3)を用い、表1に示すように有機化合物(e)、無機多孔質体として富士シリシア化学株式会社製、多孔質性微粉末シリカである、商標「サイロスフェアC-1504」(以下略してC-1504と言う。数平均粒子径4.5 $\mu$ m、比表面積520m<sup>2</sup>/g、平均細孔径12nm、細孔容積1.5ml/g、灼熱減量2.5wt%、吸油量290ml/100g)、商標「サイシリア450」(以下略してCH-450と言う。数平均粒子径8.0 $\mu$ m、比表面積300m<sup>2</sup>/g、平均細孔径17nm、細孔容積1.25ml/g、灼熱減量5.0wt%、吸油量200ml/100g)、光重合開始剤、その他添加剤を加えて感光性樹脂組成物を作成した。これらの感光性樹脂組成物を、レーザー彫刻可能な樹脂層(B)の作製に用いた。また、前述のようにして得られた中空円筒状芯材( )、中空円筒状芯材( )又は中空円筒状芯材( )と、周長調整層( )又は周長調整層( )と、クッション層( )又はクッション層( )の、各実施例での組み合わせを、表2に示す。更に、表1に示す感光性樹脂組成物をクッション層の上にドクターブレードを用いて、円筒状支持体であるエアースリンダーを周方向へ回転させながら厚さ約1.5mmで塗布し、継ぎ目のない感光性樹脂組成物層を形成した。更にその後、得られた感光性樹脂組成物層に支持体を回転させながらメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の紫外線を4000mJ/cm<sup>2</sup>(UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)とフィルター(オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」)を用いて積算したエネルギー量)照射し、感光性樹脂硬化物を作製した。その後、得られた感光性樹脂硬化物の厚さを調整するため、超硬バイトを用いて切削し、研磨布を用いて研磨することにより、厚さ1.14mmの感光性樹脂硬化物層を有するレーザー彫刻可能な中空円筒状印刷原版を作製した。

このようにして得られた中空円筒状印刷原版の表面に、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いて凹凸パターンを形成した。その評価結果を表2に示す。

表2の彫刻後のカス拭き取り回数とは、彫刻後発生する粘稠性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数であり、この回数が多いと液状カスの量が多いことを意味する。

# 【0089】

(実施例7)

スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成ケミカルズ社製、商標「タフブレンA」、数平均分子量:7.3万)60重量部、液状ポリブタジエン(日本石油化学社製、商標「B-2000」、数平均分子量:2000)29重量部、1,9-ノナンジオールジアクリレート(分子量:268)7重量部、2,2-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン2重量部、及び2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール1重量部をニーダーにて混練し、得られた混練物10重量部に対して、トルエン20重量部を混合し、粘性の高い液状感光性樹脂組成物を得た。

実施例1と同じようにクッション層( )上にPETフィルムを貼り付け、その上に得られた液状感光性樹脂組成物を、ドクターブレードを用いて塗布し、円筒状支持体をゆっくりと回転させながら溶剤であるトルエンを飛散させ乾燥し、厚さ1.14mmの継ぎ目のない固体状の感光性樹脂層を得た。次に、得られた固体状感光性樹脂層上に、表面に離型層を有するフィルム状露光マスクを巻きつけ、露光マスクを通してケミカルランプの光を照射し、潜像を形成した。フィルム状露光マスクを剥がし、炭化水素系溶剤を用いて現像し表面に凹凸パターンを形成し、円筒状印刷版を作製した。微細な網点パターン部では、円錐状の良好なパターンが形成されていた。

# 【0090】

(実施例8)

幅50mm、厚み25 $\mu$ mのPETフィルムの片面に、前記液状の感光性樹脂組成物(

XI)を厚さ50 $\mu$ mに塗布し、表面を離型処理された外形213.384mmのエアースリンダー上に感光性樹脂組成物が塗布された面から、PETフィルムの端部が若干重なるようにして螺旋状に3回巻き付けた。この状態でメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の光を窒素雰囲気下で2000mJ/cm<sup>2</sup>(UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)とフィルター(オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」)で測定した照度を時間積分した値)照射し、感光性樹脂組成物を光硬化させ、中空円筒状芯材を形成した。得られた中空円筒状芯材の厚さの高低差は、80 $\mu$ mであった。得られた中空円筒状芯材の内側の面は、エアースリンダー表面の滑らかさを写し取ったように、滑らかな表面をしていた。中空円筒状芯材を作製するために用いたPETフィルムの線熱膨張係数は、90ppm/であった。また、360nm~370nmの波長範囲において、光線透過率は90%であった。

得られた中空円筒状芯材の上に、感光性樹脂組成物(旭化成ケミカルズ社製、商標「APR-G-42」)を、ドクターブレードを用いて厚さ約1.1mmで塗布し、その後、メタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の光を窒素雰囲気下で4000mJ/cm<sup>2</sup>(UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)とフィルター(オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」)で測定した照度を時間積分した値)照射し、感光性樹脂硬化物層を得た。感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)を用いて測定した。フィルター(オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」)を使用して測定したランプ照度は、100mW/cm<sup>2</sup>、フィルター(オーク製作所社製、商標「UV-25フィルター」)を使用して測定したランプ照度は、14mW/cm<sup>2</sup>であった。その後、厚さが1.026mmになるように、超硬バイトを用いて切削し、周長調整層を得た。

得られた周長調整層の上に、両面接着剤層付きクッションテープ(3M社製、商標「1820」)を気泡が入らないように注意しながら1周貼り付け、その上に実施例1で用いた樹脂層(B)形成用の感光性樹脂組成物を塗布し、光硬化させることによりレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物を得た。更に、膜厚を調整するため研削、研磨することにより表面の高低差が20 $\mu$ m以内のレーザー彫刻可能な中空円筒状印刷原版を作製した。

作製された中空円筒状印刷原版の表面に、炭酸レーザー彫刻機を用いて凹凸パターンを形成した。形成された網点パターンの形状は、円錐型で良好であった。

表面にパターンが形成された中空円筒状印刷基材と、フレキソ印刷機を用いて印刷テストを実施したところ、網点パターンの良好な印刷物を得ることができた。印刷テストは、UVインキとコート紙の組み合わせで、印刷速度200m/分の条件で実施した。コート紙上に転写されたUVインキは、紫外線ランプの光を照射することにより硬化させ、コート紙上に固定化した。

【0091】

(実施例9)

表面を離型処理された外径213.384mmのエアースリンダー上に、液状の感光性樹脂組成物(旭化成ケミカルズ社製、商標「APR-G-42」)を、厚さ約0.5mmで塗布し、その上に幅50mm、厚さ300 $\mu$ mのガラスクロス(3回螺旋状に巻き付けた。更に、ガラスクロスの表面とガラスクロスの網目内に前記液状の感光性樹脂組成物を塗布し、表面から0.5mmの深さまでは、ガラスクロスが存在していない状況であった。更に、エアースリンダーを周方向へ回転させながら、メタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の光を、大気中で4000mJ/cm<sup>2</sup>(UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)とUV-35-APRフィルターで測定した照度を時間積分した値)照射し、感光性樹脂硬化物層(1)を得た。感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)を用いて測定した。フィルター(オーク製作所社製、商標「UV-35-APRフィルター」)を使用して測定したランプ照度は、100mW/cm<sup>2</sup>、フィルター(オーク製作所社製、商標「UV-25フィルター」)を使用して測定したランプ照度は

、 $14\text{ mW/cm}^2$ であった。表面にはタックが残っており、表面を研磨するのに時間を要した。また、研磨中に研磨カスが研磨ホイールに絡みつことがあった。

得られた中空円筒状芯材の上に、実施例1と同じ感光性樹脂を用いて、実施例1と同じ方法でレーザー彫刻可能な樹脂層(B)を形成した。

#### 【0092】

##### (比較例1)

液状感光性樹脂組成物を光硬化させる代わりに、熱硬化型2液性のエポキシ樹脂を用い、50に加熱する以外は、実施例1と同様にして、中空円筒状芯材の作製を試みた。エポキシ樹脂が完全に硬化するのに1日の時間を要した。

また、50を超えて加熱すると、寸法が様でなく大小様々な気泡が多数発生してしまった。また、用いたエポキシ樹脂の20における粘度は $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であり、エポキシ樹脂を円筒状支持体上に塗布する工程において、円筒形状を維持するのが困難であった。気泡が多数混入した中空円筒状芯材は、強度的に弱く、手で力を加えただけで部分的に壊れてしまった。

#### 【0093】

##### (比較例2)

スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成ケミカルズ社製、商標「タフブレンA」、数平均分子量:7.3万)80重量部、液状ポリブタジエン(日本石油化学社製、商標「B-2000」、数平均分子量:2000)20重量部をニーダーにて混練し、得られた混練物10重量部に対して、トルエン20重量部を混合し、粘性の高い液状の樹脂組成物を得た。

幅50mm、厚み25 $\mu\text{m}$ のポリスルホンフィルムの片面に、得られた液状の樹脂組成物を厚さ50 $\mu\text{m}$ に塗布し、表面を離型処理された外径213.384mmのエアーシリンダー上に、赤外線ヒータで加熱しながら、樹脂組成物が塗布された面から、ポリスルホンフィルムの端部が若干重なるようにして螺旋状に3回巻き付けた。冷却後、中空円筒状芯材を得ることができた。

スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成ケミカルズ社製、商標「タフブレンA」、数平均分子量:7.3万)60重量部、液状ポリブタジエン(日本石油化学社製、商標「B-2000」、数平均分子量:2000)29重量部、1,9-ノナンジオールジアクリレート(分子量:268)7重量部、2,2-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン2重量部、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール1重量部をニーダーにて混練し、20において固体状の感光性樹脂組成物を得た。

得られた中空円筒状芯材の上に、上記固体状の感光性樹脂組成物を押し出し装置を用いて、140に加熱した状態で塗布した。冷却後、中空円筒状芯材が気泡の発生等の原因で大きく変形していることが目視で観察された。

#### 【0094】

##### (比較例3)

表面を離型処理された外径213.384mmのエアーシリンダー上に、揮発性溶剤を含んだ液状の不飽和ポリエステル樹脂を、厚さ約0.5mmで塗布し、その上に幅50mm、厚さ300 $\mu\text{m}$ のガラスクロスに5回螺旋状に巻き付けた。更に、ガラスクロスの表面とガラスクロスの網目内に前記液状の不飽和ポリエステル樹脂を塗布した。このようにして得られた表面に、離型処理された厚さ25 $\mu\text{m}$ のPETフィルムを巻き付け、70に加熱したオープン内で1日硬化させた。冷却後、表面のPETフィルムを剥離して、中空円筒状芯材を得た。表面の高低差は、500 $\mu\text{m}$ を越えて大きく、表面を研磨することにより平滑化させた。この工程に要した時間は、60分であった。ガラスクロスが露出する部分があり、粉塵が舞ったりして研磨し難い状況であった。

表面を研磨した中空円筒状芯材の表面に接着剤を薄く塗布し、周長を調整するために、幅50mm、厚さ200 $\mu\text{m}$ の架橋剤を混合してある硬質のウレタン系ゴムシートを加熱、加圧しながら巻き付けた。その後、離型処理されたPETフィルムを、得られたゴム表面に巻き付け、オープンで加熱し、1日放置した。冷却後、ゴム表面を研磨し平滑化した

。この工程に要した時間は40分であった。その後、数日間、室温で放置したところ、ゴム層の膜厚が部分的に30  $\mu\text{m}$ 程度減少していたため、再度表面の研磨を実施した。

実施例1と同じ感光性樹脂組成物を用いて、また実施例1と同様の方法を用いて、得られたゴム層の表面にレーザー彫刻可能な樹脂層(B)を形成した。

【0095】

【表 1】

表 1

	樹脂 (d) 種類 配合量	有機化合物 (e) 種類 配合量	無機多孔質体 (f) 種類 配合量	重合開始剤 種類 配合量	その他の添加剤 種類 配合量
実施例 2	(d 2) 100	PEMA 37 BDEGMA 12	C-1504 7.7	DMPAP 0.9 BP 1.5	BHT 0.5
実施例 3	(d 3) 100	同上	同上	同上	同上
実施例 4	(d 1) 100	LMA 6 PPMA 15 DEEHEA 25 TEGDMA 2 TMPMA 2	同上	同上	同上
実施例 5	(d 1) 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	同上	同上	同上
実施例 6	(d 1) 100	同上	CH-450 7.7	同上	同上

表中の配合量の単位：重量部

(略語の説明)

LMA : ラウリルメタクリレート (Mn254)  
 PPMA : ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (Mn400)  
 DEEHEA : ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルメタクリレート (Mn286)  
 TEGDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート (Mn330)  
 TMPMA : トリメチロールプロパントリメタクリレート (Mn339)  
 BZMA : ベンジルメタクリレート (Mn176)  
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート (Mn167)  
 BDEGMA : ブトキシジエチレングリコールメタクリレート (Mn230)  
 PEMA : フェノキシエチルメタクリレート (Mn206)  
 DMPAP : 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン  
 BP : ベンゾフェノン  
 BHT : 2,6-ジ-tert-ブチルアセトフェノン

10

20

30

40

50

【表 2】

	中空円筒状芯材	周長調整層	クッション層	彫刻後のカス拭き 取り回数 (エタノール付きBEMCOT)	網点部の形状
実施例2	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\leq 3$	円錐状で良好
実施例3	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\leq 3$	円錐状で良好
実施例4	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\leq 3$	円錐状で良好
実施例5	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\leq 3$	円錐状で良好
実施例6	$\gamma$	$\beta$	$\beta$	$\leq 3$	円錐状で良好

表 2

## 【 0 0 9 6 】

本発明は、レーザー彫刻によるフレキシ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターンの形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成、電子回路形成における導体、半導体、絶縁体のパターン印刷、光学部品の反射防止膜、カラーフィルター、（近）赤外線カットフィルター等の機能性材料のパターン形成、更には液晶ディスプレイ又は有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の表示素子の製造における配向膜、下地層、発光層、電子輸送層、封止材層の塗膜・パターン形成に用いる円筒状印刷原版及びその製造方法に好適である。

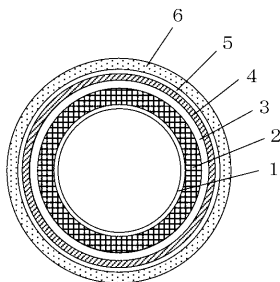
## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 9 7 】

10

【図 1】本発明の中空円筒状印刷基材の断面概念図。

## 【図 1】





---

フロントページの続き

(72)発明者 横田 昌久

東京都八王子市片倉町 9 3 7 - 1 3 0

審査官 石井 裕美子

(56)参考文献 実開昭 6 2 - 0 7 8 4 6 6 ( J P , U )

特表平 0 5 - 5 0 5 3 5 2 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 0 2 5 7 4 9 ( J P , A )

実開昭 5 4 - 0 1 9 0 0 1 ( J P , U )

特開昭 5 2 - 0 0 4 3 0 3 ( J P , A )

実開昭 5 4 - 1 5 4 0 0 2 ( J P , U )

国際公開第 0 3 / 0 2 2 5 9 4 ( W O , A 1 )

特開昭 6 3 - 2 4 7 7 4 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41N 1/00

B41N 6/00

B41C 1/00

G03F 7/00